ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BORN-Cambridge, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, DONNAN-London, DRUCKER-Upsala, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FRANCK-Kopenhagen, FREUNDLICH-London, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Lüttich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Danzig, KRÜGER-Greifswald, KUHN-Karlsruhe, LADENBURG-Princeton, LANDÉ-Columbus, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Oxford LUTHER-Dresden, MARK-Wien, MECKE-Heidelberg, MEITNER-Berlin, MEYER-Genf, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. UND W. NODDACK-Berlin, PANETH-London, POLANYI-Manchester, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHEIBE-München, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SIMON-Oxford, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Pittsburgh, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Göttingen, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen, UND ANDEREN FACHGENOSSEN

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · K. L. WOLF

24. BAND, HEFT 4

MIT 18 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1934 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physikal. Ch. (B)

Ausgegeben Februar 1934

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM 26.80

Inhalt.

Seite

H. Beutler und *Hilde Levi*, Berechnung der Dissoziationswärmen von gasförmigem *KCl*, *KBr*, *KJ*, *NaCl*, *NaBr*, *NaJ* und *LiJ* in die Atome aus thermischen und optischen Daten. (Anhang: Die Verdampfungswärme des Kaliums und des Lithiums.) (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 10. 33) 263

Otto Stelling, Röntgenspektroskopische Studien von komplexchemischen Strukturproblemen. IV. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 10. 33) 282

Hua-Chih Cheng, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung XXIX. Die RAMAN-Spektren der Halogenessigsäureester. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 10. 33) 293

K. Clusius und *A. Perlick*, Die Unstetigkeit im thermischen und kalorischen Verhalten des Methans bei 20·4° abs. als Phasenumwandlung zweiter Ordnung. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 11. 33) . . . 313

A. Glissmann und *H.-J. Schumacher*, Das Spektrum des Fluoroxyds F_2O. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 20. 11. 33) 328

Bemerkung.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen, die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen oder die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind, müssen den Herren Autoren belastet werden. Der Verlag trägt die Korrekturkosten nur bis 10% der Satzkosten. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparata, eine grössere Anzahl auf Wunsch gegen Berechnung. Es wird gebeten, eine Preisangabe einzufordern.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Drevesstrasse 16, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Kiel, Institut für physik. Chemie, Gutenbergstr. 76.

Am 29. Januar 1934 verschied

FRITZ HABER

der Schöpfer der Ammoniaksynthese,
der Organisator von Gaskampf und Gasschutz,
der durch seine Arbeiten, durch seine Schule
alle Gebiete der physikalischen Chemie und der
Elektrochemie befruchtet und gefördert hat.
Sein Andenken wird lebendig bleiben,
solange es chemische Wissenschaft und Industrie
geben wird.

Berechnung der Dissoziationswärmen von gasförmigem *KCl, KBr, KJ, NaCl, NaBr, NaJ* und *LiJ* in die Atome aus thermischen und optischen Daten.

(Anhang: Die Verdampfungswärme des Kaliums und des Lithiums).

Von

H. Beutler und **Hilde Levi.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 10. 33.)

Da eine neu durchgeführte, direkte optische Bestimmung der Dissoziationsenergien gasförmiger Alkalihalogenide in die freien Atome infolge der Diffusität der auftretenden Bandenzüge nur auf etwa $\pm$ 1 bis 2 kcal Genauigkeit möglich ist, wird eine Berechnung aus einem Kreisprozess durchgeführt, in den thermochemische, physikalische und optische Messungen eingehen. Die Genauigkeit der so erhaltenen Werte ist etwa ebenso gut wie jener aus den Bandenspektren. Die früheren Berechnungen und Messungen der Dissoziationswärmen der Salze sind mit den neuen in einer Tabelle verglichen. — Im Anhang werden die Sublimationswärmen des Kaliums und des Lithiums mittels der chemischen Konstanten berechnet.

Eine eingehende Untersuchung der Bandenspektren einiger Alkalisalze wurde durchgeführt, wobei sowohl die Absorption als auch die Emission aus Entladungen sowie aus Chemiluminescenzen ausgewertet wurde. Über die Einzelheiten wird an anderer Stelle berichtet werden [1]).

Das Ergebnis der Bandenanalyse für die Dissoziationswärmen der gasförmigen Salze in die freien Atome lässt leider an Genauigkeit zu wünschen übrig, und das liegt in der Natur der auftretenden Bandenspektren begründet. Diese sind nämlich, wie schon von SOMMERMEYER [2]) gefunden wurde, Züge diffuser Banden, und wenn auch einige neue Bestimmungsgrössen für die Festlegung des Verlaufes der Potentialkurven gefunden wurden, so sind doch die Werte der Dissoziationswärmen nur auf $\pm$1 bis 2 kcal genau festzulegen. Es besteht kaum eine Möglichkeit, optisch bald zu präziseren Werten zu gelangen.

Zum gleichen Genauigkeitsgrad gelangt man aber durch rechnerische Verknüpfung von spezifischen Wärmen, thermochemischen und optischen Daten, mit deren Hilfe man durch einen HABER-BORNschen

[1]) Erscheint demnächst in der Z. Physik. [2]) K. SOMMERMEYER, Z. Physik 56, 548. 1929.

Kreisprozess die Dissoziationswärmen bestimmen kann. Die Genauigkeit, mit der diese Daten für unseren Zweck bekannt sind, ist von verschiedener Grössenordnung, da die Messmethoden sehr verschieden sind; für viele Werte ist eine erhebliche Verbesserung möglich und zu erwarten. Die einzelnen Posten, die in das Resultat eingehen, werden aufgeführt und zu jedem das Vorzeichen angegeben, mit dem er in das Schlussergebnis eingeht. Dadurch ist eine Korrektur der Endresultate für den Benutzer erleichtert, wenn neue Messungen bekannt werden, die z. B. für die Verdampfungswärmen der Salze oder deren Schmelzwärmen oder spezifischen Wärmen bei hohen Temperaturen (Werte, die am wenigsten genau vorliegen) wünschenswert sind.

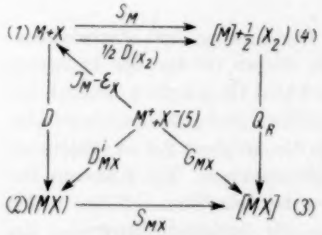

Fig. 1. Born-Haberscher Kreisprozess.

Die Berechnung erfolgte in der Weise, die schon früher von Beutler und Polanyi[1]) und von Terenin[2]) für einige Salze angewendet wurde (Fig. 1).

In den Haber-Bornschen Kreisprozess, für den wir die molare Menge Salz ansetzen, gehen fünf Zustände ein: 1. $M+X$, das Gasgemisch von Alkaliatomen (M) und Halogenatomen (X); 2. (MX), das molekulare Salzgas; 3. [MX], das feste Salz; 4. [M]$+{}^1/_2(X)_2$, festes Metall in Berührung mit ${}^1/_2$ Mol $(X)_2$-Gas und 5. $M^+ + X^-$, das Gasgemisch von positiven Alkali- mit negativen Halogenionen.

Der Zustand (4) liefert beim Übergang in (3) das feste Salz unter Entwicklung der Reaktionswärme Q_R; nach (1) können wir (4) überführen, indem wir die Sublimationswärme des Metalls $-S_M$ und die Dissoziationswärme $-{}^1/_2 D_{(X_2)}$ (für ein halbes Mol X_2) zuführen. Die dem System zugeführten Wärmemengen bedeuten negatives, die von ihm abgegebenen positives Vorzeichen; im Sinne des Überganges bei Energieabgabe sind die Pfeilrichtungen in Fig. 1 gezeichnet. Das feste Salz (3) können wir durch Leistung der Sublimationswärme $-S_{MX}$ zu (2) verdampfen und den Salzdampf (MX) durch Zuführung der Dissoziationswärme $-D$ in die Atome (1) zerlegen. Dieser letzte Prozess ist die Energieumsetzung, die wir berechnen wollen.

$+D$ bedeutet also den Übergang von 1 nach 2; wir erhalten nach dem ersten Hauptsatz die gleiche Energie auf dem Umwege $1 \to 4 \to 3 \to 2$

[1]) H. Beutler und M. Polanyi, Z. Physik **47**, 379. 1928. [2]) K. Butkow und A. Terenin, Z. Physik **49**, 865. 1928.

und damit unter Berücksichtigung der Vorzeichen (Pfeilrichtungen) die Gleichung: $D = S_M + {}^1/_2 D_{(X_2)} + Q_R - S_{MX}$.

Damit ist die Dissoziationswärme der Berechnung zugänglich. Es interessiert der Wert der Dissoziationswärme beim absoluten Nullpunkt: Das Molekül enthält keine angeregten Schwingungen oder Rotationen und die Atome entstehen ohne kinetische Relativenergie. Zu diesem Ziel ist es am besten, sämtliche Schritte des Kreisprozesses beim absoluten Nullpunkt auszuführen. Wir rechnen also die Wärmetönungen, die bei höheren Temperaturen gemessen wurden, durch Berücksichtigung der spezifischen Wärmen der Ausgangs- und Endzustände auf die Temperatur $T = 0°$ abs. um.

Im einzelnen wird:

a) S_M, die Verdampfungswärme des festen Alkalimetalles beim absoluten Nullpunkt. Für Natrium ist dieser Wert aus der Arbeit von THIELE[1]) entnommen. Für Kalium und Lithium wird er nach einem entsprechenden Verfahren aus den Dampfdruckmessungen und äquivalenten optischen Messungen im Anhang gewonnen.

b) $D_{(X_2)}$, die Dissoziationswärme der Halogenmoleküle beim absoluten Nullpunkt. Diese Werte sind für Cl_2, Br_2 und J_2 optisch mit einer Genauigkeit von 0·09 kcal bestimmt. Wir setzen den halben Betrag dieser Dissoziationswärmen in unsere Rechnung ein.

c) Q_R, die Bildungswärme des festen Salzes aus dem gasförmigen Halogen und dem festen Metall beim absoluten Nullpunkt. Wir verwenden die thermochemisch bei Zimmertemperatur gemessenen Wärmetönungen Q' und berücksichtigen für die Umrechnung auf den absoluten Nullpunkt die Wärmeinhalte der Ausgangsstoffe (festes Metall und gasförmiges Halogen) und des Produktes (festes Salz). Die Werte für C_p des festen Salzes $C_{[MX]}$ und des festen Metalles $C_{[M]}$ entnehmen wir den Beobachtungen für die verschiedenen Temperaturen und integrieren graphisch, wodurch wir eine grössere Genauigkeit erreichen als durch eine DEBYE-Funktion. Das gasförmige Halogen enthält pro Mol ${}^7/_2\,RT$ als kinetische, Rotations-[2]) und Volumenenergie und einen Betrag an Schwingungsenergie gemäss der Formel

$$E_S = \frac{R \cdot \omega \cdot c \cdot h}{k\left(e^{\frac{\omega \cdot c \cdot h}{k \cdot T}} - 1\right)},$$

[1]) E. THIELE, Ann. Physik **14**, 937. 1932. [2]) Die Berücksichtigung des Abfalls der Rotationswärme bei sehr tiefen Temperaturen ist bei der hier angestrebten Genauigkeit nicht nötig, ebensowenig die Berücksichtigung der Isotopie in den Schwingungsquanten.

mit den Werten ω in cm^{-1} für das Schwingungsquant des Halogens aus optischen Messungen. (Die Zeichen h, c und k haben die übliche Bedeutung im C.-G.-S.-System; R wählen wir im kalorischen Mass $= 1{\cdot}986$ cal pro Grad und Mol und erhalten dann E_S in cal pro Mol.) Da nur ein halbes Mol X_2 in Reaktion tritt, ergibt sich Q_R aus der Reaktionswärme Q' bei Zimmertemperatur ($T'°$) nach:

$$Q_R = Q' + \int_0^T C_M dt + \tfrac{1}{2}(\tfrac{7}{2} RT) + \frac{1}{2}\frac{R \cdot \omega \cdot c \cdot h}{k\left(e^{\frac{\omega \cdot c \cdot h}{k \cdot T}} - 1\right)} - \int_0^T C_{MX} dt.$$

d) S_{MX}, die Sublimationswärme der Salze beim absoluten Nullpunkt. Diese Werte sind am wenigsten präzis berechenbar, da die erforderlichen Messungen zum Teil wenig genau sind, zum Teil nicht vorliegen. Die Verdampfungswärmen (Λ_t) bei hohen Temperaturen (t_v° C, T_v° K) lassen sich aus den Dampfdruckmessungen der Salze auf ungefähr ± 1 kcal ableiten. Zur Umrechnung auf den absoluten Nullpunkt benötigen wir den Wärmeinhalt der festen Körper bis zum Schmelzpunkt t_S° C (T_S K), die Werte der Schmelzwärme Q_S und die der spezifischen Wärmen $C_{\{MX\}}$ der geschmolzenen Salze vom Schmelzpunkt t_S° bis zu t_v° C. Bis zu ungefähr 100° C sind die spezifischen Wärmen recht gut bekannt. Darüber hinaus haben wir aus dem gemessenen Verlauf der spezifischen Wärme einiger Salze Analogieschlüsse auf die der homologen Verbindungen ziehen müssen; diese geschätzten spezifischen Wärmen sind in der Tabelle angegeben. Die Schmelzwärme Q_S ist nur für $NaCl$ und KCl gemessen, für die anderen Salze setzen wir analoge, aus der Schmelztemperatur abgeleitete Werte ein.

Die Genauigkeit der Schmelzwärmen schätzen wir auf $\pm 0{\cdot}2$ kcal, die des Wärmeinhaltes zwischen 100° C und dem Schmelzpunkt auf $\pm 0{\cdot}1$ kcal. Die spezifischen Wärmen der geschmolzenen Salze sind nach Analogie zum $NaCl$ geschätzt; es ist der Wert $13{\cdot}7$ cal pro Grad angenommen, für KJ und LiJ $13{\cdot}8$. Der Fehler, der dadurch wahrscheinlich in die Rechnung eintritt, beträgt im Wärmeinhalt $\pm 0{\cdot}1$ kcal.

Ferner ist der Wärmeinhalt der gasförmigen Salze anzusetzen. Dieser beträgt für kinetische, Volumen- und Rotationsenergie $\tfrac{7}{2} R$ pro Grad, also $\tfrac{7}{2} \cdot RT_v$ und für die Schwingungsenergie nach der Planckschen Formel mit den Werten ω (in cm^{-1}) der Schwingungsquanten der Salzmoleküle $E_S = \dfrac{R \cdot \omega \cdot c \cdot h}{k\left(e^{\frac{\omega \cdot c \cdot h}{k \cdot T_v}} - 1\right)}$.

Die Werte von ω wurden experimentell auf $\pm 15\,\mathrm{cm}^{-1}$ neu bestimmt. Der Gesamtfehler, den die Berechnung der Verdampfungswärme der festen Salze beim absoluten Nullpunkt nach der Formel

$$S_{MX} = A_t + Q_S + \int_0^{T_S} C_{[MX]} \cdot dt + \int_{T_S}^{T_v} C_{\{MX\}} \cdot dt - {}^7/_2 R T_v - \frac{R \cdot \omega \cdot h \cdot c}{k\left(e^{\frac{\omega \cdot h \cdot c}{k \cdot T_v}} - 1\right)}$$

enthält, dürfte $\pm 1{\cdot}3$ kcal kaum übersteigen; nur für LiJ ist ein grösserer Fehler von ± 2 kcal offen geblieben.

In der Tabelle 1 sind die einzelnen Posten für die Salze KJ, KBr, KCl, NaJ, $NaBr$, $NaCl$ und LiJ aufgeführt, und die Berechnung ist dargestellt.

Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 2 mit jenen früherer Autoren verglichen. Besonders gut ist die Übereinstimmung mit den Werten von Mayer und Helmholz[1]), die durchweg (ausser beim LiJ) innerhalb $1{\cdot}2$ kcal liegt — also innerhalb der von uns und von Mayer und Helmholz angegebenen Fehlergrenzen; im Mittel liegen die Zahlen von Mayer und Helmholz nur $0{\cdot}2$ kcal höher als unsere. Dagegen gibt Schay[2]) Werte an, deren Genauigkeit ± 1 kcal sei, die aber durchweg um $2{\cdot}9$ bis $3{\cdot}8$ kcal niedriger liegen als unsere und $2{\cdot}6$ bis $4{\cdot}3$ niedriger als die von Mayer und Helmholz; die noch älteren Berechnungen zeigen grössere Streuungen, bis zu 11 kcal.

Im rechten Teil der Tabelle 2 sind die aus optischen Beobachtungen gewonnenen Werte aufgeführt. Die Methoden waren recht verschieden: Terenin und später Visser haben die Fluorescenz des Metallatoms bei photochemischer Zerlegung des Salzes untersucht, Franck, Kuhn und Rollefson haben aus dem langwelligen Beginn des ultravioletten Kontinuums, Sommermeyer aus dem kurzwelligen Ende des diffusen Bandenspektrums die Dissoziationswärmen abgeleitet. Die Streuungen um den thermochemisch berechneten Wert sind gering, sie überschreiten nicht 4 kcal. Die von uns (in der letzten Spalte) angegebenen Werte sind durch eine Untersuchung der Absorptions- und Emissionsspektren erhalten worden, die den Verlauf der Potentialkurven in Annäherung festzulegen versucht.

Von den Einzelwerten, die in die Berechnung eingehen, sind die Verdampfungswärmen der Salze beim absoluten Nullpunkt am wenigsten genau, da die erforderlichen thermischen Daten — siehe oben —

[1]) J. E. Mayer und L. Helmholz, Z. Physik **75**, 19. 1932. [2]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 1617.

Tabelle 1. Dissoziationswärmen

1. Q_R: Bildungswärme[1]) der festen Salze aus $[M]+(X)_2 \rightarrow [MX]+Q^t$ bei 20° C . . . .
   Wärmeinhalt des festen Metalles von 0° bis 293° K[2]) . . . . . .
   Wärmeinhalt der gasförmigen Halogene:
   1. Kinetische, Rotations- und Volumenenergie von 0° bis 293° K: $^1/_2\,(^7/_2\,RT)$ . .
   2. Schwingungsenergie nach der Formel $\frac{1}{2}E_s = \frac{1}{2}\,\frac{R\cdot\omega\cdot c\cdot h}{k\left(e^{\frac{\omega\cdot c\cdot h}{kT}}-1\right)}$ . . . . . .

für:	Cl_2	Br_2	J_2
ω:	555	326	214 cm^{-1} [3])

   Wärmeinhalt[4]) der festen Salze von 0° bis 293° K . . . . . $Q_R =$

2. S_M: Verdampfungswärme des Metalls bei 0° K[5]) . . . . . $S =$

3. S_{MX}: Verdampfungswärme der Salze bei t_v^0 C[6]) . . . . . .

für:	KJ	KBr	KCl	NaJ	$NaBr$	$NaCl$	LiJ
t_v:	920°	970°	1000°	1150°	1250°	1050°	1170° C

   Schmelzwärme beim Schmelzpunkt t_S^0[7]) . . . . . .

für:	KJ	KBr	KCl	NaJ	$NaBr$	$NaCl$	LiJ
t_S^0:	681°	728°	768°	660°	740°	800°	450° C

   Wärmeinhalt der Salze (fest) von 0° bis 293° K[4]) . . . . . .
   Wärmeinhalt der Salze (fest) von 20° C bis t_S^0[4]) . . . . . .
   Wärmeinhalt der Salze (flüssig) von t_S^0 bis t_v^0 C . . . . . .

für:	KJ	KBr	KCl	NaJ	$NaBr$	$NaCl$	LiJ
C_p (fl):	13·8	13·7	13·7	13·7	13·7	13·7	13·8 cal

   Wärmeinhalt der gasförmigen Salze:
   1. Kinetische, Rotations- und Volumenenergie von 0° bis T_v° K, $^7/_2\,R\,T_v$ . . . . .
   2. Schwingungsenergie . . . . . .

für:	KJ	KBr	KCl	NaJ	$NaBr$	$NaCl$	LiJ	$S_{MX} =$
ω:	212	231	280	286	315	380	450 cm^{-1} [8])	

4. $^1/_2\,D_{X_2}$: Dissoziationswärme[9]) der gasförm. Halogene (nach optischen Daten) $^1/_2 D_{X_2} =$

$$D = Q_R + S_M - S_{MX} + {}^1/_2\,D_{X_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad D =$$

---

[1]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Haupt-Bd., S. 1504 bis 1508. [2]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Haupt-Bd., S. 1244 bis 1245; F. Simon und W. Zeidler, Z. physikal. Ch. **123**, 383. 1926; Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 1164 bis 1166; Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. I, S. 689. [3]) R. Mecke, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie **20**, 113. 1929. [4]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Haupt-Bd. S. 1255 bis 1256; Erg.-Bd. II, S. 1181—82. [5]) E. Thiele, Ann. Physik **14**, 937. 1932; Siehe Anhang: Verdampfungswärme des Kaliums und Lithiums. [6]) E. F. Fiock und W. H.

der Alkalihalogenide.

KJ	*KBr*	*KCl*	*NaJ*	*NaBr*	*NaCl*	*LiJ*	Fehlergrenze im Mittel (*Na*- u. *K*-Salz)	Fehlergrenze Lithiumiodid	Vorzeichen im Endergebnis
85·21	97·48	104·05	76·50	90·45	97·80	71·25	± 0·2	± 0·2	+
1·68	1·68	1·68	1·49	1·49	1·49	1·01	± 0·02	± 0·1	+
1·02	1·02	1·02	1·02	1·02	1·02	1·02	0	0	+
0·16	0·12	0·06	0·16	0·12	0·06	0·16	± 0·02	± 0·02	+
2·90	2·84	2·66	2·79	2·67	2·46	2·28	± 0·02	± 0·2	−
85·17	**97·46**	**104·15**	**76·38**	**90·41**	**97·91**	**71·16**	± 0·2	± 0·4	
21·4	**21·4**	**21·4**	**26·2**	**26·2**	**26·2**	**33·3**	± 0·2	± 0·8	+
37·61	40·13	41·66	38·0	39·0	43·05	37·0	± 1·0	± 2·0	−
5·8	6·2	6·4	5·8	6·5	7·2	4·0	± 0·2	± 0·5	−
2·90	2·84	2·66	2·79	2·67	2·46	2·28	± 0·02	± 0·2	−
9·07	9·39	9·83	8·60	9·50	10·23	5·67	± 0·1	± 0·1	−
3·30	3·32	3·19	6·71	6·99	3·43	10·0	± 0·1	± 0·3	−
8·30	8·65	8·85	9·90	10·58	9·20	10·05	± 0·03	± 0·1	+
2·08	2·16	2·16	2·43	2·60	2·13	2·08	± 0·02	± 0·05	+
48·30	**51·07**	**52·73**	**49·57**	**51·48**	**55·04**	**46·8**	± 1·4	± 2·6	
17·70	**22·55**	**28·40**	**17·70**	**22·55**	**28·40**	**17·70**	± 0·05	± 0·05	+
76·0	**90·3**	**101·2**	**70·7**	**87·7**	**97·5**	**75·3**	± 1·6	± 3·0 kcal	

Rodebush, J. Am. chem. Soc. **48**, 2522. 1926 und Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 1590; Neuberechnung nach Dampfdruckmessungen von: H. v. Wartenberg und H. Schulz, Z. Elektrochem. **27**, 568. 1921. O. Ruff und S. Mugdan, Z. anorg. Ch. **117**, 147. 1921. Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Haupt-Bd., S. 1477. [7]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Haupt-Bd., S. 343, 347 und 349. [8]) Die Schwingungsquanten sind neu ermittelt aus den Bandenspektren der Alkalihalogenide. [9]) Weldon G. Brown, Physic. Rev. **38**, 709. 1931 und **38**, 1184. 1931.

Tabelle 2. Dissoziationswärmen der Alkalihalogenide bei $T = 0°$ K.

	Thermische Berechnungen							Optische Bestimmungen				
	Eucken[1]	Franck, Kuhn u. Rollefson[2]	Sommermeyer[3]	Visser[4] Terenin[5]	Schay[6]	Mayer u. Helmholz[7]	diese Arbeit	Franck, Kuhn u. Rollefson[2]	Sommermeyer[3]	Visser[4] Terenin[5]	Beutler und Levi	
KJ	85	84	84	—	73·0	76·3	76·0	75	76·5	—	76·4 ± 1 kcal	*KJ*
KBr	99	100	100	—	86·6	90·6	90·3	91	87·5	—	90·6 ± 1 „	*KBr*
KCl	106	103	—	—	98·1	101·4	101·2	103	—	—	101·2 ± 1 „	*KCl*
NaJ	77	63	69	69	68·0	72·3	70·7	73	70	68	72·3 ± 1 „	*NaJ*
NaBr	96	84	—	90·5	83·4	86·0	87·7	91	—	82·6	88·2 ± 1 „	*NaBr*
NaCl	—	—	—	—	—	97·7	97·5	—	—	—	97·4 ± 2 „	*NaCl*
LiJ	—	—	—	71·25	—	87·4	75·3	—	—	78·4	82·0 ± 2 „	*LiJ*

Tabelle 3. Verdampfungswärmen der Alkalihalogenide bei $T = 0°$ K und $T = 293°$ K (in kcal).

	Bei $T = 293°$				Bei $T = 0°$	
	Fiock und Rodebush[8]	Fajans[9]	Klemm[10]	diese Arbeit	Mayer und Helmholz[7]	diese Arbeit
KJ	47	49	48·4	47·8	48·2 ± 2·1 kcal	48·3 ± 1·4
KBr	50	51	50·6	50·6	50·4 ± 1·7 „	51·1 ± 1·4
KCl	52	53	51·9	52·3	51·6 ± 1·8 „	52·7 ± 1·4
NaJ	—	48	48·3	49·1	47·6 ± 2·2 „	49·6 ± 1·4
NaBr	—	51	50·6	51·1	51·6 ± 2·3 „	51·5 ± 1·4
NaCl	54	58	57·5	54·8	54·0 ± 1·8 „	55·0 ± 1·4
LiJ	—	—	50·6	46·8	38·7 ± 4·3 „	46·8 ± 3·0

[1]) Wien-Harms, Handb. Bd. 8, S. 696. [2]) J. Franck, H. Kuhn und G. Rollefson, Z. Physik **43**, 155. 1927. [3]) K. Sommermeyer, Z. Physik **56**, 548. 1929. [4]) G. H. Visser, Physica **9**, 115. 1929. [5]) A. Terenin, Z. Physik **37**, 98. 1927. K. Butkow und A. Terenin, Z. Physik **49**, 865. 1928. [6]) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 1617. [7]) J. E. Mayer und L. Helmholz, Z. Physik **75**, 19. 1932. [8]) E. F. Fiock und W. H. Rodebush, J. Am. chem. Soc. **48**, 2522. 1926. [9]) K. Fajans und E. Schwartz, Z. physikal. Ch. Bodenstein-Festband, 717. 1931. [10]) W. Klemm, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 1. 1931.

nur unvollständig bekannt sind. Wir stellen deshalb in Tabelle 3 die dafür von verschiedenen Autoren gewonnenen Werte zusammen, worin sie teilweise für $T = 293°$, teilweise für $T = 0°$ K angegeben sind. Unsere Werte stimmen gut mit denen von MAYER und HELMHOLZ überein (innerhalb der Fehlergrenze von 1·6 kcal), nur für LiJ geben diese Autoren 38·7 kcal, während KLEMM 50·6 kcal ähnlich unserem Wert 47·9 kcal findet. Die nur geringe Abweichung der Einzelwerte ist darauf zurückzuführen, dass die spärlich vorliegenden Dampfdruckmessungen von allen Autoren verwendet wurden, und dass die Schätzungen der Korrekturgrössen nahezu übereinstimmend ausgeführt wurden, weniger auf genügende Sicherheit der Ergebnisse.

Die Berechnung von MAYER und HELMHOLZ erfolgte auf dem Wege über die chemischen Konstanten, alle übrigen aus der Neigung der Dampfdruckkurven.

Über die Elektronenaffinitäten der Halogene.

Wenn der Zustand (5) des BORN-HABERschen Kreisprozesses (Fig. 1) in die Umsetzungen einbezogen wird, so werden die Elektronenaffinitäten der Berechnung zugänglich: Das Gasgemisch Alkaliionen + Halogenionen liefert unter Abgabe der Gitterenergie

$$G_{MX}(= M^+ + X^- \rightarrow [MX])$$

das feste Salz, unter Abgabe der Dissoziationsenergie in Ionen D^i_{MX} das Molekülgas (MX) und unter Abgabe der Differenz Ionisierungsenergie des Alkaliatoms J_M minus Elektronenaffinität des Halogenions ε_X das Atomgasgemisch $(M + X)$. Die Energie des Überganges $(5 \rightarrow 1)$ ist gleich der Energie des Weges $5 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$, woraus nach Fig. 1 unter Berücksichtigung der Pfeilrichtungen (Vorzeichen) folgt:

$$\varepsilon_X = J_M + S_M + \frac{1}{2}(D_{X_2}) + Q_R - G_{MX}.$$

Auf diese Weise haben MAYER und HELMHOLZ eine Neuberechnung der Elektronenaffinitäten durchgeführt, nachdem von ihnen gemäss der Theorie von BORN und MAYER[1]) (durch Berücksichtigung der Abstossungskräfte nach ϱ-Funktionen und der VAN DER WAALSschen Kräfte im Gitter) neue Werte für die Gitterenergie berechnet wurden.

Bei der Nachrechnung dieser Werte mit unseren Zahlen für die Sublimationswärmen der Metalle und für die anderen Summanden erhalten wir für die Elektronenaffinitäten die Werte der Tabelle 4,

[1]) M. BORN und J. E. MAYER, Z. Physik **75**, 1. 1932.

2522. 1926. [9]) K. FAJANS und E. SCHWARTZ, Z. physikal. Ch. BODENSTEIN-Festband, 717. 1931. [10]) W. KLEMM, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 1. 1931.

worin die Zahlen von MAYER und HELMHOLZ jedesmal in Klammern zugefügt sind. In der letzten Zeile sind die von ihnen angegebenen Mittelwerte aufgeführt, die aus dem Gang für ε_X aus *Cs*-, *Rb*- und *Li*-Salzen (ausser den *K*- und *Na*-Salzwerten) erhalten wurden, wobei ausserdem die Sublimationswärme dieser Alkalimetalle berechnet wurde. Wir möchten deshalb für die Elektronenaffinitäten lediglich die Zahlen aus den *K*- und *Na*-Salzen mit einem Gewicht belegen. Es ergeben sich die Werte:

Jod: $73{\cdot}3 \pm 1$; Brom: $81{\cdot}7 \pm 1$ und *Cl*: $87{\cdot}0 \pm 1$,

wobei der wahrscheinliche Fehler ± 1 kcal auf den Wert der Gitterenergie G_{MX} zurückzuführen ist, da alle anderen Zahlen viel genauer bekannt sind.

Tabelle 4. Elektronenaffinitäten (kcal).

	Jod:	Brom:	Chlor:
Aus *K*-Salz	72·8 (73·2)	81·5 (81·2)	87·9 (87·1)
Aus *Na*-Salz	73·8 (73·9)	82·0 (80·9)	85·9 (86·5)
Mittel:	73·4 (73·6)	81·8 (81·0)	86·9 (86·8)
Durch Berücksichtigung der *Cs*-, *Rb*- und *Li*-Salze	(74·2)	(81·5)	(86·5)
Wahrscheinlich	$73{\cdot}4 \pm 1$	$81{\cdot}8 \pm 1$	$87{\cdot}0 \pm 1$

Diese Werte der Elektronenaffinitäten werden dazu verwendet, aus den Dissoziationswärmen der Salze in neutrale Atome die Energien beim Zerfall in die Ionen gemäss $(MX) \rightarrow M^+ + X^- - D^i_{MX}$ zu berechnen. Aus dem Schema des Kreisprozesses (Fig. 1) ist: $(5) \rightarrow (2) = (5) \rightarrow (1) \rightarrow (2)$, also $D^i_{MX} = D + J_M - \varepsilon_X$. Die Werte D^i_{MX} sind für die Analyse der Banden von Bedeutung, da sie die Energie des adiabatischen Zerfalls des Grundzustandes angeben.

Anhang:

Verdampfungswärme des Kaliums.

Seit der Berechnung der chemischen Konstante des Kaliums von SIMON und ZEIDLER[1]) ist die Reihe der Dampfdruckmessungen wesentlich erweitert worden, namentlich bei tiefen Temperaturen, so dass es gelingt, die Verdampfungswärme des flüssigen Kaliums dicht über dem Schmelzpunkt zu berechnen. Die Werte, die teilweise Messungen der Verdampfungsgeschwindigkeit oder Druckmessungen oder opti-

[1]) F. SIMON und W. ZEIDLER, loc. cit.

schen Beobachtungen entstammen, sind im $\frac{1}{T}$ —log p-Diagramm (Fig. 2) eingetragen. Die von den verschiedenen Autoren[1]) abgeleiteten Dampfdruckformeln sind sämtlich als empirische Gleichungen gedacht und nicht genügend für die Verschiedenheit der spezifischen Wärme des flüssigen und des gasförmigen Kaliums korrigiert, um als CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung gelten zu können.

Zur Berechnung der Verdampfungswärme verfahren wir wie SIMON und ZEIDLER (und LADENBURG und THIELE[2]) entsprechend für das Na) und wenden die bekannte Gleichung für einatomige Gase auf den Schmelzpunkt $T_S = 336{\cdot}6°$ an:

$$\log p_{\text{Atm}} = -\frac{S_0}{4{\cdot}573 \cdot T_S} + 2{\cdot}5 \log T_S - \frac{1}{4{\cdot}573}\int_0^{T_S}\frac{dT}{T^2}\int_0^{T_S} C_p \cdot dT + C. \quad (1)$$

Sämtliche Grössen sind aus anderen Messungen berechenbar, bis auf die Sublimationswärme S_0 bei $T = 0°$ K; diese sowie p ist unbekannt.

Den Dampfdruck p und die Verdampfungswärme Λ_0 des flüssigen Kaliums können wir aus einer CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung gewinnen, welche die beobachteten Werte darstellt. Λ_0 hängt mit S_0 durch die Schmelzwärme Q_S zusammen, die experimentell zu 0·575 kcal bestimmt wurde:

$$S_0 = \Lambda_0 + Q_S = \Lambda_0 + 0{\cdot}575.$$

In der Dampfdruckformel

$$\log p_{\text{mm}} = -\frac{\Lambda_0}{4{\cdot}573\,T} - \frac{C_{\text{fl}} - C_{\text{gas}}}{R} \cdot \log T + C' \quad (2)$$

setzen wir, wie SIMON und ZEIDLER, $C_{p\,\text{fl}} = 7{\cdot}5$ cal[3]) an. Dadurch wird:

$$\log p_{\text{mm}} = -\frac{\Lambda_0}{4{\cdot}573\,T} - 1{\cdot}28 \log T + C'. \quad (2\,a)$$

Die Dampfdrucke und Temperaturen sind für viele Werte bekannt, die nach der Figur gut durch eine Kurve dargestellt werden. Diese Gleichung extrapolieren wir über den Bereich weniger Celsiusgrade bis zum Schmelzpunkt T_S, für den (siehe oben) der Dampfdruck des festen Kaliums auch als Funktion der Sublimationswärme nach (1)

---

[1]) W. EDMONDSON und A. EGERTON, Pr. Roy. Soc. (A) **113**, 520. 1927. E. F. FIOCK und W. H. RODEBUSH, J. Am. chem. Soc. **48**, 2522. 1926. A. KROENER, Ann. Physik (4) **40**, 438. 1913. L. HACKSPILL, Ann. Physique (8) **28**, 611. 1913. H. MAYER, Z. Physik **67**, 241. 1931. J. WEILER, Ann. Physik **1**, 361. 1929. [2]) R. LADENBURG und E. THIELE, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 161. 1930. [3]) A. L. DIXON und W. H. RODEBUSH, J. Am. chem. Soc. **49**, 1167. 1927.

anzusetzen ist. Es ergibt sich also die Möglichkeit, den Dampfdruck bei T_S rechnerisch an die theoretische Dampfdruckkurve mit einer Genauigkeit anzuschliessen, die dem Mittelwert der Fehler in den Messpunkten entspricht.

Für den Schmelzpunkt 336·6° K ist (nach Simon und Zeidler):

$$2{\cdot}5 \cdot \log T_S = 6{\cdot}32\,; \quad \int_0^{T_S} \frac{dT}{T^2} \int_0^{T_S} C_p\, dT = 10{\cdot}20\,.$$

Die chemische Konstante beträgt nach der Theorie[1])

$$C = -1{\cdot}588 + 1{\cdot}5 \cdot \log (39{\cdot}1) + \log 2 = 1{\cdot}10_4, \tag{3}$$

worin der Summand log 2 für das statistische Gewicht des K-Atoms infolge der doppelten Einstellmöglichkeit des $^2S_{1/2}$-Grundterms zugefügt ist[1]). Es ergibt sich dann aus Gleichung (1)

$$\log p_{\text{Atm}}^{(T_S)} = -\frac{S_0}{4{\cdot}573 \cdot 336{\cdot}6} + 6{\cdot}32 - 2{\cdot}23 + 1{\cdot}10 = -\frac{S_0}{1539} + 5{\cdot}19$$

oder für p_{mm} :

$$\log p_{\text{mm}}^{(T_S)} = -\frac{S_0}{1539} + 8{\cdot}07\,. \tag{4}$$

Der Druck beim Schmelzpunkt ergibt sich aus einer Kurve durch die Dampfdruckmesspunkte zu $\log p_{\text{mm}} = -5{\cdot}85$; eingesetzt in diese Gleichung:

$$-5{\cdot}85 = -\frac{S_0}{1539} + 8{\cdot}07\,; \quad \mathbf{S_0 = 21{\cdot}42\ kcal\ (\pm\ 0{\cdot}2\ kcal).}$$

Für die Sublimationswärme des festen Kaliums beim absoluten Nullpunkt erhalten wir 21·42 kcal, und für die Verdampfungswärme Λ_0 des flüssigen K

$$\Lambda_0 = S_0 - 575 = 20{\cdot}85\ \text{kcal} \pm 0{\cdot}2\ \text{kcal}.$$

Mit dem gleichen p-Wert und diesem Λ_0-Wert gehen wir in die Gleichung (2a) ein und erhalten den Wert für die Konstante $C' = 11{\cdot}00$, so dass die Dampfdruckgleichung die Form erhält:

$$\mathbf{\log p_{mm} = -\frac{20850}{4{\cdot}573 \cdot T} - 1{\cdot}28 \cdot \log T + 11{\cdot}00\,.} \tag{5}$$

Die so berechneten Werte fügen sich in die Beobachtungen ausgezeichnet ein; im Bereich von 350° bis 600° abs. (also 80° bis 330° C) sind Abweichungen nur innerhalb der Messfehler vorhanden. Darüber hinaus übertreffen die beobachteten Werte allmählich die aus der Gleichung (5) berechneten (siehe Fig. 2).

[1]) E. G. Gibson und W. Heitler, Z. Physik **49**, 465. 1928.

Als Ursache ist die gleichzeitige Anwesenheit von K_2-Molekülen in Betracht zu ziehen. Wir berechnen den K_2-Anteil bei 500° C (773° abs.) aus den Werten von LOOMIS und NUSBAUM[1]), die nach der Formel von GIBSON und HEITLER die Gleichgewichtskonstante K der Dissoziation im gesättigten K-Dampf bei 500° (aus ihren optischen Messungen der Rotations- und Schwingungsquanten) zu

$$K_{500^\circ\,\mathrm{C}} = \frac{4 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot P = 1709 \qquad (6)$$

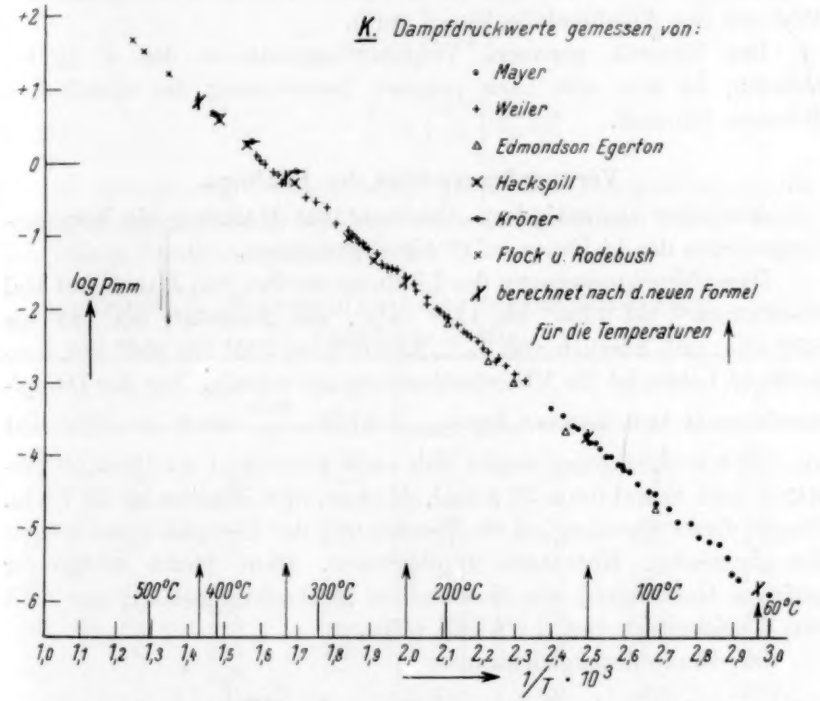

Fig. 2. Gemessene Dampfdrucke des Kaliums und Punkte, die aus der neuen Dampfdruckgleichung berechnet wurden.

gewinnen. Darin ist P aus den Dampfdruckmessungen zu 28·07 mm angenommen, α ist der Dissoziationsgrad der Moleküle.

Aus Gleichung (5) ergibt sich der Partialdruck der Atome bei 500° C zu $p_K = 24{\cdot}5$ mm; der zusätzliche Dampfdruck der Moleküle wird nach (6) $24{\cdot}5 \cdot 0{\cdot}015 = 0{\cdot}4$ mm, der Gesamtdruck also 24·9 mm — gegenüber den Beobachtungen 28·1 mm.

[1]) F. W. LOOMIS und R. E. NUSBAUM, Physic. Rev. **39**, 89. 1932.

Die Molekülbildung allein kann also die Abweichung der Dampfdruckkurve nicht erklären. Wenn wir sie durch eine Veränderung der spezifischen Wärme des flüssigen Kaliums deuten wollen, so wird in der Formel (5) der Faktor von $\log T$ statt 1·28 nur 1·27; d. h. C_p des flüssigen K ist von 7·5 auf 7·47 abgesunken. Ein Abfall der c_p vom Werte 7·5 bei 300° C auf 7·38 bei 500° C würde die quantitative Übereinstimmung wiederherstellen (gemäss $c_p = 7{\cdot}5 - 0{\cdot}0006\,[T-600]$). Experimentelle Andeutungen für ein solches Verhalten der spezifischen Wärmen der Alkalimetalle liegen vor[1]).

Der Versuch, genauere Verdampfungswärmen des K zu berechnen, ist also erst nach präziser Bestimmung der spezifischen Wärmen lohnend.

Verdampfungswärme des Lithiums.

Aus einer theoretischen Ableitung hat Haber[2]) die Verdampfungswärme des Lithiums zu 29·4 kcal gewonnen.

Dampfdruckmessungen des Lithiums wurden von Hartmann und Schneider[3]) bei 1200° bis 1350° abs., von Bogros[4]) bei 780° bis 850° abs. und kürzlich von L. C. Lewis[5]) bei 850° bis 930° abs. ausgeführt. Leider ist die Übereinstimmung nur mässig. Aus der Dampfdruckformel von Lewis: $\log p_{\text{mm}} = 8{\cdot}505 - \frac{8090}{T}$ wird $A = 37{\cdot}0$ und $A_0 = 38{\cdot}6$ kcal, dagegen ergibt sich nach Bogros $A = 28$ kcal, Hartmann und Schneider 35·4 kcal, Mayer und Helmholz 35·7 kcal. Wegen dieser Streuung sei die Berechnung des Dampfdruckes mittels der chemischen Konstante durchgeführt. Dann bleibt infolge der geringen Genauigkeit der thermischen Beobachtungsdaten nur noch eine Unsicherheit von $\pm 0{\cdot}8$ kcal offen.

Die Dampfdruckgleichung:

$$\log p_{\text{Atm}} = \frac{-S_0}{4{\cdot}573 \cdot T} + 2{\cdot}5 \log T - \frac{1}{4{\cdot}573} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p\, dT + C$$

wenden wir auf den Schmelzpunkt (180° C) an. Die chemische Konstante wird:

$$C = -1{\cdot}588 + 1{\cdot}5 \log 6{\cdot}94 + \log 2 = -0{\cdot}02.$$

---

[1]) A. L. Dixon und W. H. Rodebush, J. Am. chem. Soc. **49**, 1167. 1927. L. C. Lewis, Z. Physik **69**, 786. 1931. [2]) F. Haber, Ber. Berl. Akad. **1919**, 506. [3]) H. Hartmann und R. Schneider, Z. anorg. Ch. **180**, 275. 1929. [4]) A. Bogros, C. r. **183**, 124. 1926 und **191**, 322. 1930. [5]) Lester C. Lewis, Z. Physik **69**, 786. 1931.

Zur genauen Berechnung des Doppelintegrals liegen die genügenden Beobachtungsdaten noch nicht vor. Aus den Werten für die spezifische Wärme des *Li*, besonders aus der von SIMON und BERGMANN[1]) angegebenen Kurve, haben wir den wahrscheinlichen Verlauf für C_p abgeschätzt, was besonders zwischen 0° und 180° C nicht ohne Willkür möglich war, da die Beobachtungen stark streuen. In der folgenden Tabelle sind die gewählten Zahlen für C_p aufgeführt, ferner die aus ihnen berechneten Werte für den Energieinhalt

$$U_0 - U = \int_0^T C_p \, dT$$

und für

$$\frac{A_0 - A}{T} = -\frac{F}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p \, dT.$$

Die Berechnung erfolgte durch graphische Integration, da die spezifische Wärme des *Li* auch bei tiefen Temperaturen[1]) nicht durch eine DEBYE-Funktion darstellbar ist.

Tabelle 5. Wärmeinhalt des festen Lithiums.
(C_p geschätzte Werte.)

$T°$	C_p	$U_0 - U$	$\frac{A_0 - A}{T}$	$T°$	C_p	$U_0 - U$	$\frac{A_0 - A}{T}$
20	0·1	0·67	0·008	220	5·1	635	3·13
40	0·52	6·87	0·068	240	5·3	740	3·40
60	1·4	26·07	0·183	260	5·5	847	3·65
80	2·3	63	0·35	280	5·7	960	3·90
100	3·0	116	0·57	300	6·0	1076	4·14
120	3·6	182	0·81	320	6·3	1200	4·37
140	4·0	258	1·07	340	6·6	1330	4·60
160	4·3	342	2·33	360	6·9	1463	4·83
180	4·6	430	2·60	380	7·2	1607	5·05
200	4·9	525	2·87	400	7·6	1755	5·27
				420	8·0	1911	5·49
				440	8·4	2075	5·70
				453	9·0	2190	5·84

Würden wir nicht die ausgeglichenen Werte für C_p (Tabelle 5) wählen, sondern die höheren von BERNINI[2]) angegebenen (C_p steigt bis zu 360° K auf 9·0 cal und bleibt dann bis 453° K konstant), so wird $\frac{A_0 - A}{T} = 6·04$ gegenüber 5·84 der Tabelle 3. In die Dampfdruckgleichung geht der Ausdruck $\frac{A_0 - A}{4·573 \cdot T}$ ein, der dann 1·32 (gegenüber

[1]) F. SIMON und R. BERGMANN, Z. physikal. Ch. (B) 8, 255. 1930. [2]) A. BERNINI, Physikal. Z. 8, 150. 1907.

1·28 aus Tabelle 5) wird, so dass also die Unsicherheit in $\log p$ nur 0·04 beträgt, in p nur 10%. Würden wir uns hingegen für die niedrigen C_p-Werte entschliessen, die KLEINER und THUM[1]) angeben, so wird $\frac{A_0 - A}{T} = 5{\cdot}82$, der Fehler in $\log p$ (0·005) völlig innerhalb der Fehlergrenze liegen, die durch die Unsicherheit der C_p-Zahlen bei tiefen Temperaturen begründet ist.

Wir erhalten damit die Dampfdruckgleichung für $T_S = 453°$ K:

$$\log p_{\text{Atm}}^{T_S} = \frac{-S_0}{2072} + 6{\cdot}64 - 1{\cdot}28 - 0{\cdot}02$$

und für den Druck in Millimeter Hg:

$$\log p_{\text{mm}} = \frac{-S_0}{2072} + 5{\cdot}34.$$

Daraus ergeben sich folgende Drucke beim Schmelzpunkt als Funktion der Sublimationswärme S_0 zu:

$$S_0 = 35000 \text{ cal} \quad \log (p_{\text{mm}}^{453°}) = -11{\cdot}56,$$
$$S_0 = 33000 \text{ cal} \quad \log (p_{\text{mm}}^{453°}) = -10{\cdot}59,$$
$$S_0 = 31000 \text{ cal} \quad \log (p_{\text{mm}}^{453°}) = -\ 9{\cdot}63.$$

An diese Punkte schliessen wir versuchsweise in Fig. 3 Dampfdruckkurven an und vergleichen sie mit den gemessenen Punkten. In der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung:

$$\log p_{\text{mm}} = \frac{-\Lambda_0}{4{\cdot}573 \cdot T} - \frac{C_{\text{fl}} - C_{\text{gas}}}{R} \cdot \log T + C'$$

ist die Verdampfungswärme Λ_0 mit der Sublimationswärme und der Schmelzwärme Q_S des Li durch $\Lambda_0 = S_0 - Q_S$ verknüpft. Q_S setzen wir in Analogie zu K und Na mit 0·5 kcal an[2]). Unbekannt sind die spezifischen Wärmen des flüssigen Li bei hohen Temperaturen; bei 190° C liegt ein Messpunkt mit $C_p = 9{\cdot}54$ cal[3]) vor, ein Wert, dem wir besonders deswegen Gewicht beilegen, weil die spezifischen Wärmen bei 150° der gleichen Messreihe gut zwischen den übrigen Beobachtungen liegen.

Wir nehmen an, dass C_p des flüssigen Lithiums von 9·5 cal bei steigender Temperatur abfällt, in Analogie zu Na und K. Wir setzen für

$$453° \text{ bis } 700° \text{ abs.}: \ C_p = 8{\cdot}5,$$
$$700° \text{ bis } 1000° \text{ abs.}: \ C_p = 7{\cdot}5,$$
$$1000° \text{ bis } 1500° \text{ abs.}: \ C_p = 7{\cdot}0.$$

---

[1]) KLEINER und THUM, Arch. physiques nat. **22**, 275. 1906. [2]) Der gemessene Wert ist 0·2 kcal (THUM). Da dieser auffallend klein ist, wählen wir 0·5 kcal und glauben damit den möglichen Fehler auf ±0·3 kcal herabzusetzen. Berechnung von Q_S siehe K. HONDA und H. MASUMOTO, Sci. Rep. Tokio **20**, 42. 1931. [3]) R. LAEMMEL, Ann. Physik **16**, 551. 1905.

Der Fehler, der dadurch auftreten kann, ist nur gering: Die Differenz der beiden Resultate beim Einsetzen der extremen Werte von 6·5 oder 9·5 (konstant von 453° bis 1250° abs.) beträgt im Endergebnis nur 1·2 kcal. Unsere Annahme sichert also eine Genauigkeit auf etwa 0·3 kcal.

In der Fig. 3 sind die so berechneten Dampfdruckkurven für Sublimationswärmen zu $S_0 = 31000$, 33000 und 35000 kcal eingetragen. Es zeigt sich, dass die Absolutwerte der Dampfdrucke eine Sublimationswärme von $33{\cdot}3 \pm 0{\cdot}5$ kcal bedeuten. Der höhere Be-

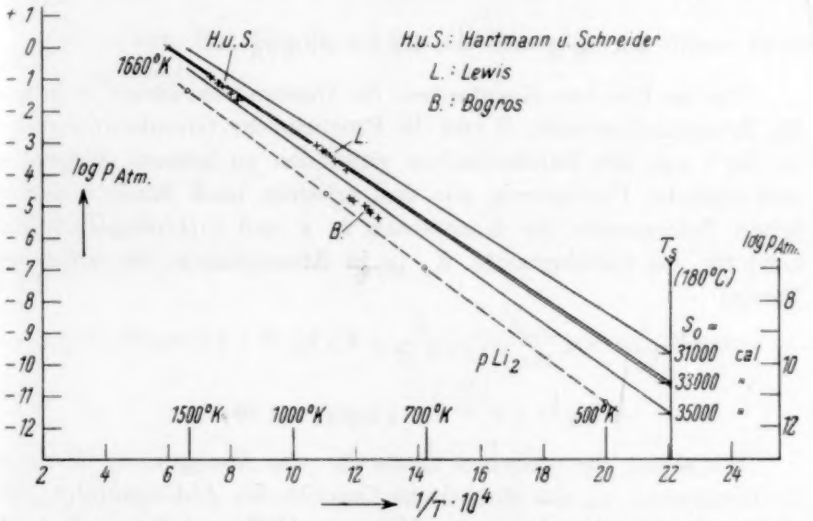

Fig. 3. Gemessene Dampfdrucke des Lithiums und Dampfdruckkurven für die Werte der Sublimationswärmen zu 31000, 33000 und 35000 cal. (Wahrscheinlicher Wert 33·3 kcal). Gestrichelte Kurve: Druck der Li_2-Moleküle für 33·3 kcal Sublimationswärme der Li-Atome.

trag von 37 kcal, der aus der Neigung der Geraden durch die Messpunkte von LEWIS oder von HARTMANN errechnet wurde, könnte beim Anschluss an den theoretischen Wert für den Schmelzpunkt nur Dampfdrucke bewirken, die eine Zehnerpotenz niedriger liegen. Die Beobachtungen von BOGROS ergeben aus der Neigung 28·2 kcal, aus den Absolutwerten 35·5 kcal; anscheinend lag bei den Ausströmungsversuchen kein gesättigter Li-Dampf vor.

Unter Berücksichtigung der voneinander unabhängigen Fehler, die wir in C_p des festen Li, in der Schmelzwärme und in C_p des flüssi-

gen Li bei hohen Temperaturen gemacht haben, möchten wir für die Sublimationswärme des Lithiums bei $T=0$ den Wert annehmen:

$$S_0 = 33{\cdot}3 \pm 0{\cdot}8 \text{ kcal}.$$

Der Einfluss der Li_2-Moleküle auf den Dampfdruck bei den verwendeten Temperaturen lässt sich aus der GIBSON-HEITLERschen Gleichung berechnen. Für die Gleichgewichtskonstante der Partialdrucke (p in bar = dyn/cm²) gilt:

$$\log K_p = \log \frac{(p_{Li})^2}{p_{Li_2}} = \frac{-D}{4{\cdot}573 \cdot T} + \frac{3}{2} \log \frac{\pi \cdot m \cdot k \cdot T}{h^2} - \log \frac{8\pi^2 J}{h^2}$$
$$+ \log \left(1 - e^{\frac{h\nu}{kT}}\right) + \log 2 + 2 \log g_E.$$

Um die üblichen Konstanten: die Dissoziationswärme D in kcal, die Rotationskonstante B und die Frequenz der Grundschwingung ω in cm^{-1} aus der Bandenanalyse anwenden zu können, führen wir eine einfache Umformung aus und erhalten nach Einsatz der üblichen Zahlenwerte der Konstanten h, k und c (Lichtgeschwindigkeit) für das Gleichgewicht K_p (p in Atmosphären) die allgemeine Formel:

$$\log K_{\text{Atm}} = \log \frac{(p_{Li})^2}{p_{Li_2}} = \frac{-D}{4{\cdot}573 \cdot T} + 1{\cdot}5 \log T + 1{\cdot}5 \log M + \log B$$
$$+ \log \left(1 - e^{\frac{1{\cdot}43\,\omega}{T}}\right) + 2 \log g_E - 1{\cdot}59.$$

Wir setzen die speziellen Werte ein: das Atomgewicht M des Li (in Grammen); g_E das statistische Gewicht des Li-Grundterms $^2S_{1/2}$, also $g_E = 2$ (der Grundterm des Li_2 ist ein $^1\Sigma$-Term mit $g_E = 1$), ferner (nach der Bandenanalyse von LOOMIS[1]):

$$D = -26\,200 \text{ cal}, \quad B = 0{\cdot}67 \text{ cm}^{-1}, \quad \omega = 351{\cdot}6 \text{ cm}^{-1}.$$

Daraus erhalten wir für die Temperatur 1250° C (oberste Gruppe der Messpunkte) bei dem dort beobachteten Druck von $p = 31$ mm den Anteil an Molekülen zu 7·1 % des Gesamtdruckes. In unserem Diagramm ist diese geringe Abweichung nicht darstellbar, sie beeinflusst die viel stärker streuenden Messpunkte nicht merklich.

Infolge der Ungenauigkeit in der Verdampfungswärme und in den Li-Drucken sei darauf verzichtet, die angegebene Formel für die Molekül-Partialdrucke bei verschiedenen Temperaturen tabellarisch

[1]) F. W. LOOMIS und R. E. NUSBAUM, Physic. Rev. **38**, 1456. 1931.

auszuwerten. Dies kann nach deren Fixierung mittels neuer Messungen durch Einsetzen des *Li*-Dampfdruckes in die Gleichung:

$$\log \frac{(p_{Li})^2}{p_{Li_2}} = \frac{-5730}{T} + 1{\cdot}5 \log T + \log\left(1 - e^{\frac{-503}{T}}\right) + 0{\cdot}10$$

für beliebige Temperaturen leicht geschehen. In dem Diagramm (Fig. 3) ist die Dampfdruckkurve der Li_2-Moleküle für 33·3 kcal Sublimationswärme der *Li*-Atome eingezeichnet, wobei die Schmelzwärme zu 0·5 kcal und die spezifischen Wärmen nach der Tabelle 5 angenommen sind.

Herrn Geh.-Rat Haber sei für die Ermöglichung dieser Arbeit bestens gedankt.

Röntgenspektroskopische Studien von komplexchemischen Strukturproblemen. IV[1]).

Von

Otto Stelling.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 10. 33.)

Es werden Untersuchungen von den K-Röntgenabsorptionsspektren des Chlors in einigen Komplexverbindungen von zwei-, drei- und vierwertigen Metallen beschrieben und die Bindungsverhältnisse diskutiert.

I. Allgemeine Einleitung.

In den vorhergehenden Mitteilungen dieser Reihe ist gezeigt worden, dass es einen deutlichen Zusammenhang zwischen dem Molekelbau und den Röntgenabsorptionsspektren von komplexen Verbindungen gibt. So zeigt z. B. das K-Absorptionsspektrum von Chlor eine bestimmte Abhängigkeit von dem Bindungszustand dieses Elementes in den komplexen Verbindungen. Auch in Verbindungen erster Ordnung lässt sich ein solcher Zusammenhang nachweisen.

Als Zusammenfassung von den Mitteilungen I und II, die uns hier besonders interessieren, können wir folgendes aussagen: Wenn ein Chlorid doppelte Chlorabsorptionskanten gibt, und das machen manche Schwermetallchloride, dann geben auch seine Anlagerungsverbindungen und solche unvollkommenen Einlagerungsverbindungen, die noch Chlor in dem komplexen Ion enthalten, Spektren von demselben Typus und mit etwa denselben Wellenlängenwerten für die Kanten. Dagegen geben vollkommene Einlagerungsverbindungen, die also das Chlor nur in Ionenform haben, auch von den genannten Chloriden nur eine Kante[2]). Diese Resultate gestatten das Studium von folgenden beiden Hauptproblemen.

---

[1]) Geht zugleich als XIII. Mitteilung der Reihe „Über den Zusammenhang zwischen chem. Konst. und Röntgenabsorptionsspektren" ein. [2]) Betreffs der Begriffe eine (einfache) Kante — doppelte Kante vgl. II. Mitteilung dieser Reihe: Z. physikal. Ch. (B) **10**, 303. 1932.

1. Welche Eigenschaften einer Verbindung erster Ordnung bedingen das Auftreten von zwei Kanten? Wir haben schon früher gezeigt, dass die doppelte Kante auf eine Nichtionenbindung hinweist, weshalb diese Frage mit der folgenden zusammenfällt: Welche Chloride sind aus Ionen und welche aus Atomen aufgebaut? Ist der Übergang zwischen den beiden Typen kontinuierlich oder nicht?

2. Welche Faktoren bestimmen die Koordinationszahl eines Elementes und wieviele Koordinationsstellen nehmen die verschiedenen Neutralmoleküle ein?

Bedeutungsvoll ist nun, dass durch die oben kurz angegebenen Resultate es sich ergeben hat, dass beide Probleme eigentlich durch dasselbe experimentelle Material untersucht werden können, und zwar durch das Studium von An- und Einlagerungsverbindungen der verschiedenen Chloride. Dies ist deshalb besonders wertvoll, weil die Chloride ja oft gar nicht für röntgenspektroskopische Untersuchungen geeignet sind. Obwohl die Anlagerungsverbindungen im allgemeinen stabiler sind, sind auch sie manchmal sehr unbeständig und machen bei den Untersuchungen grosse Schwierigkeiten. Dazu kommt, dass sie oft chemisch sehr unvollständig studiert sind, weshalb das noch vorliegende Material nicht so systematisch ist, wie zu wünschen wäre. Wir wollen deshalb hier nicht auf allgemeinere Schlussfolgerungen eingehen.

II. Untersuchungen von Chloriden der zweiwertigen Metalle.

Sowohl Verbindungen $MeCl_2$ wie $MeCl_2+xA$, wo A irgendein neutrales Molekül bedeutet, sind schon untersucht worden. Nebst den Erdalkalichloriden, die übrigens nochmals überprüft werden müssen, sind bis jetzt die Chloride von

$$Mn,\ Fe,\ Co,\ Ni,\ Cu,\ Cd$$

studiert worden. Hier wird über Untersuchungen von komplexen Verbindungen von $MnCl_2$, $ZnCl_2$ und $CdCl_2$ noch berichtet. Die Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Wie schon früher gezeigt ist, gibt $MnCl_2$ zwei Kanten, die jedoch sehr nahe aneinander liegen. Deshalb kann man erwarten, dass gewisse Anlagerungsverbindungen, obwohl sie nach allen Erfahrungen zwei Kanten geben müssten, jedoch wegen zu geringer Auflösungsvermögung des Spektrographen vielleicht scheinbar nur eine Kante geben. Das ist auch tatsächlich der Fall, denn es ist ja kein einfacher

Tabelle 1.

Substanz	λ_1 in X.E.	λ_2 in X.E.	λ in X.E.[1]
$MnCl_2$	4387·2	4384·3	—
$MnCl_2 + 2\,Pyr$	4385·8	4382·2	—
$MnCl_2 + 2\,Chin$	—	—	4387·7
$MnCl_2 + 4\,Thioh$	4386·0	4382·6	—
$MnCl_2 + 4\,Harnst$. . . .	—	—	4383·9
$ZnCl_2 + 2\,Pyr$	—	—	4384·8
$ZnCl_2 + 2\,Chin$	—	—	4383·7
$ZnCl_2 + 2\,Anil$	—	—	4384·3
$ZnCl_2 + 2\,Hydr$	—	—	4383·7
$ZnCl_2 + 3en (+ 2\,H_2O)$.	—	—	4384·3
$CdCl_2$	4387·2	4381·0	—
$CdCl_2 + 2\,Pyr$	4386·3	4381·2	—
$CdCl_2 + 2\,Chin$	4386·2	4380·7	—
$CdCl_2 + 2\,Anil$	4386·5	4381·3	—
$CdCl_2 + 2\,Pip$	4386·3	4381·7	—
$CdCl_2 + 3en (+ 2\,H_2O)$.	—	—	4385·3

Grund dafür zu sehen, dass $MnCl_2$, 2 *Pyr* zwei, $MnCl_2$, 2 *Chin* dagegen nur eine Kante gibt. Die Erscheinung lässt sich nämlich nicht direkt mit den Molvolumen zusammenbringen, denn obwohl Chinolin ein grösseres Volumen besitzt als Pyridin, ist es im Falle Harnstoff-Thioharnstoff gerade umgekehrt. Die beiden Verbindungen mit doppelten Kanten geben wie zu erwarten etwa dieselben Wellenlängenwerte wie das einfache Chlorid.

Aus den Wellenlängen der Kanten von $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$ und $CuCl_2$ wurde früher für $ZnCl_2$ auf einen Wert von 4385 X.E. für die härtere Kante extrapoliert, während für die weiche etwa derselbe Wert wie für die $ClK\beta_1$-Linie erwartet wurde[2]). Tatsächlich finden wir für sämtliche $ZnCl_2$-Verbindungen nur eine Kante, und zwar mit einer Wellenlänge von etwa 4384 X.E. in guter Übereinstimmung mit dem vorhergesagten Wert. Von einer langwelligen Kante in der erwähnten Gegend ist jedoch nichts Sicheres zu sehen. Dagegen scheint es, als ob die als einfach gemessene Kante vielleicht aus zwei sehr nahe aneinander liegenden Kanten besteht. Dies lässt sich jedoch erst mit grösserer Dispersion untersuchen. Als Ergebnis steht fest, dass $ZnCl_2$ entweder nur eine oder möglicherweise zwei sehr nahe aneinander

[1]) In dieser Kolonne werden die Wellenlängenwerte der einfachen Kanten angegeben. [2]) Vgl. II. Mitteilung.

liegende Kanten gibt. Die Kante ist etwas härter als die früher von Me_2ZnCl_4 gefundene[1]).

Für $CdCl_2$ ist von uns eine typisch doppelte Struktur der Absorptionsspektren gefunden, und zwar sowohl für das einfache Chlorid wie für einige Anlagerungsverbindungen. Für die nunmehr untersuchten ergibt sich derselbe Typus und ziemlich genau auch dieselben Wellenlängenwerte. Auch hier scheint das Molekularvolumen des koordinierten Molekels von keiner direkten Bedeutung zu sein, denn $CdCl_2$, $2\,H_2O$ und $CdCl_2$, $2\,Chin$ geben genau dieselben Wellenlängenwerte. Für $[Cd\,en_3]Cl_2$, $2\,H_2O$, wo Cl sicher ionogen ist, finden wir, wie zu erwarten, nur eine Kante.

Durch die vorliegenden Resultate sind die früheren Erfahrungen vollkommen bestätigt worden. Im einzelnen sei noch erwähnt, dass Mn wie die Metalle der Fe-Gruppe, die KZ 6 hat, so dass Verbindungen $[MnA_4Cl_2]$ Anlagerungsverbindungen sind. Thioharnstoff nimmt nur eine Koordinationsstelle auf, obwohl es zwei NH_2-Gruppen besitzt.

Es scheint allgemein zu gelten, dass die einfache Kante der vollkommenen Einlagerungsverbindungen immer zwischen den beiden der entsprechenden einfachen Verbindung liegt, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Tabelle 2.

Substanz	λ_1 in X.E.	λ_2 in X.E.	Substanz	λ in X.E.
$CoCl_2$	4387·7	4382·7	$[CoA_6]Cl_2$	4384·1
$[CoCl_3(NH_3)_3]$	4391·6	4382·9	$[CoA_6]Cl_3$	4385·9
$[CrCl_3(NH_3)_3]$	4390·7	4382·9	$[CrA_6]Cl_3$	4386·3
$NiCl_2$	4389·4	4383·1	$[NiA_6]Cl_2$	4385·3
$CdCl_2$	4387·2	4381·0	$[CdA_6]Cl_2$	4385·3

Dies stimmt auch mit der früher entwickelten Theorie[2]) für das Zustandekommen der beiden Kanten überein. Gemäss dieser entspricht die weicheste der beiden Kanten einem Elektronenübergang aus der K-Schale in die in dem Cl-Atom unbesetzte M-Schale, während die härtere der vollständigen Loslösung eines K-Elektrons aus dem Atom entspricht. Die einfache Kante entsteht nun durch den letzten Prozess in einem negativen Chlorion, aber die notwendige Energie

[1]) Hier sei auf die regelmässige Verschiebung der Kante in der Reihe Na_2ZnCl_4, K_2ZnCl_4, Cs_2ZnCl_4 hingewiesen (vgl. I. Mitteilung). [2]) Z. physikal. Ch. (B) **16**, 303. 1932.

wird wegen der abschirmenden Wirkung des überzähligen Elektrons etwas kleiner. Deshalb muss die Kante des *Cl*-Ions etwas weicher werden als die entsprechende Kante des *Cl*-Atoms.

III. Untersuchungen von Chloriden der dreiwertigen Metalle.

Früher wurden Komplexverbindungen von

$$Cr^{III},\ Mn^{III},\ Fe^{III} \text{ und } Co^{III}$$

studiert. Hier folgen nun einige Resultate für Ce^{III}, Sb^{III} und Bi^{III} (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3.

Substanz	λ_1 in X.E.	λ_2 in X.E.	λ in X.E.
$CeCl_3$, 7 H_2O	—	—	4384·6
$SbCl_3$, 3 *Anil*	4385·6	4380·3	—
$SbCl_3$(*ChinHCl*)	4388·9	4381·5	—
$BiCl_3$(*ChinHCl*)	4388·8	4381·3	—

Von $CeCl_3$ ist bis jetzt nur das Hydrat untersucht und wie zu erwarten nur eine Kante gefunden, deren Wellenlänge in der Gegend der Kante von den anderen vollkommenen Einlagerungsverbindungen liegt. Anlagerungsverbindungen von $CeCl_3$ scheinen noch nicht dargestellt worden zu sein.

Von der fünften Gruppe des periodischen Systems haben wir Derivate von $SbCl_3$ und $BiCl_3$ studiert. Die *Bi*-Verbindungen machen wegen des hohen Atomgewichtes des Wismuts bei den Röntgenaufnahmen grosse Schwierigkeiten. So ist es nicht gelungen, messbare Platten von z. B. $BiCl_3$, 3 *Thioh* zu bekommen, wohl aber von dem prozentual mehr Chlor enthaltenden (*ChinH*)$BiCl_4$. Von $SbCl_3$ sind dagegen beide Verbindungstypen untersucht. Wie aus der Tabelle hervorgeht, geben die *Sb*- und *Bi*-Verbindungen je zwei Kanten. Die gleichartig gebauten *Sb*- und *Bi*-Chlorosalze stimmen in den Kanten vollkommen überein, dagegen ist die relativ grosse Verschiebung zwischen den beiden *Sb*-Derivaten bemerkenswert. $SbCl_3$, 3 *Anil* gibt im Verhältnis zu den früher untersuchten formal ähnlichen Verbindungen, z. B. $CrCl_3$, 3 *Pyr* ($\lambda_1 = 4390{\cdot}7$; $\lambda_2 = 4382{\cdot}9$) bedeutend härtere Kanten, während die Differenz zwischen den Kanten kleiner ist.

Von *Sb* sind nunmehr ebenso wie früher von *Co* und *Fe* zwei Valenzstufen untersucht. Es zeigt sich, dass jedenfalls die weiche Kante in der höheren Valenzstufe am weichesten ist. So z. B. gibt

$KSb^{V}Cl_6$ $\lambda_1 = 4391{\cdot}3$ X.E., während $(ChinH)SbCl_4$ $\lambda_1 = 4388{\cdot}9$ X.E. gibt. Ob dies wirklich auf dem Valenzwechsel beruht, ist nicht ganz sicher, obwohl sehr wahrscheinlich; denn es ändert sich ja in diesem Falle auch die Anzahl der koordinierten *Cl*-Atome[1]). Jedoch findet man auch einen deutlichen Unterschied zwischen $[Co^{II}Pyr_4Cl_2]$ mit $\lambda_1 = 4388{\cdot}8$; $\lambda_2 = 4383{\cdot}4$ und $[Co^{III}(NH_3)_4Cl_2]^+$ mit $\lambda_1 = 4390{\cdot}2$ und $\lambda_2 = 4382{\cdot}8$ bzw. $\lambda_1 = 4392{\cdot}0$ und $\lambda_2 = 4382{\cdot}8$, je nachdem ob die cis- oder die trans-Verbindung gewählt wird. Analog finden wir, dass $FeCl_2$ die Kanten 4386·4 bzw. 4382·7, während $FeCl_3$ 4392·6 bzw. 4383·0 gibt. Auch hier ist somit der höheren Valenzstufe entsprechend die langwellige Kante weicher.

IV. Untersuchungen von Cloriden der vierwertigen Metalle.

In der Tabelle 4 befinden sich die Untersuchungen von einigen Zr^{IV}- und Ce^{IV}-Derivaten. Früher sind nur einige Hexa-chloro-stanneate und Plateate untersucht.

Tabelle 4.

Substanz	λ_1' in X.E.	λ_1'' in X.E.	λ_2 in X.E.	λ in X.E.
$ZrCl_4$, 4 *Anil*	4385·1	—	4380·8	—
$ZrCl_4$, 8 NH_3	—	—	—	4386·6
$ZrCl_4(PyrHCl)_2$	4388·4	4384·1	4381·7	—
$CeCl_4(PyrHCl)_2$	4392·4	4387·3	4382·6	—
$CeCl_4(ChinHCl)_2$	4392·5	4387·2	4382·7	—

Aus den Messungen lässt sich sagen, dass *Zr* mit 8 NH_3 koordinativ gesättigt ist. Ob indessen in $ZrCl_4$, 4 *Anil* sämtliche 4 *Cl* nichtionogen gebunden sind, lässt sich nicht beurteilen, obwohl es sehr wahrscheinlich ist.

Bemerkenswert sind die Resultate für die sogenannten Chlorosalze[2]) von *Zr* und Ce^{IV}. Hier finden wir, wie aus der Fig. 1 hervorgeht, drei anstatt zwei Kanten. In

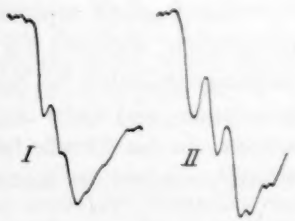

Fig. 1. Photometerkurven von *I* $(PyrH)_2ZrCl_6$, *II* $(PyrH)_2CeCl_6$.

[1]) Vgl. z. B. $KCdCl_3$ und K_4CdCl_6, wo indessen nur die kurzwellige Kante verschoben wird (I. Mitteilung). [2]) Die Verbindungen $ZrCl_4$, $(Pyr\,HCl)_2$ usw. schreibt man ja gewöhnlich $(Pyr\,H)_2ZrCl_6$ usw.

keinem anderen Falle, auch nicht in den analogen Me_2SnCl_6 und Me_2PtCl_6, ist diese Struktur gefunden worden. Es ist jedoch zu bemerken, dass die Konfiguration der in Frage stehenden Substanzen sehr wenig bekannt ist. Möglicherweise erklärt sich die Kante 4388 bzw. 4387 als herrührend von (*PyrHCl*) bzw. (*ChinHCl*), die als solche koordiniert sind, so dass die Struktur wirklich $[(PyrHCl)_2ZrCl_4]$ wäre.

Zum Schluss seien in der Tabelle 5 sämtliche bis jetzt untersuchten Verbindungen von Typus Me_xMeCl_6 zusammengestellt, woraus hervorgeht, dass ziemlich grosse individuelle Einflüsse auf die Wellenlänge der weichen Kante von dem Zentralatom herrühren.

Tabelle 5.

Substanz	λ_x	λ_1	λ_x	λ_2
$R_2Zr^{IV}Cl_6$ [1]	4388·4	4384·1	—	4381·7
K_4CdCl_6	—	4386·8	—	4382·9
$K_2Sn^{IV}Cl_6$	—	4389·6	—	4382·5
$KSb^{V}Cl_6$	—	4391·3	—	4384·3
$R_2Ce^{IV}Cl_6$	—	4392·4	4387·3	4382·6
$K_2Pt^{IV}Cl_6$	—	4390·9	—	4381·0

V. Experimenteller Teil.

Betreffs der röntgenspektroskopischen Methodik verweise ich auf die Mitteilung II dieser Reihe.

Das gesamte experimentelle Material ist in der Tabelle 6 zusammengestellt, während die wichtigeren Angaben über Analyse und Darstellungsmethoden in Noten angegeben sind. Hier steht zuerst der berechnete und dann der titrimetrisch gefundene Chlorgehalt in Prozenten. In der Tabelle bedeutet a den Abstand in Millimetern auf der Platte zwischen der Kante und der $ClK\beta_1$-Linie ($\lambda = 4394{\cdot}1$ X.E. [2]).

[1] Für die Verbindungen mit drei Kanten ist diejenige mit λ_x bezeichnet, die nicht in die Reihe passt. [2] Die für die angelagerten Moleküle verwendeten Abkürzungen dürften ohne weiteres verständlich sein. Erwähnt sei nur, dass *Thioh* = Thioharnstoff, *Hydr* = Hydrazin und *en* = Äthylendiamin bedeutet.

Tabelle 6.

Substanz	Platte Nr.	a		Mittelwert		λ in X.E.
$MnCl_2$, 2 *Pyr*[1]	847	0·48	0·69			
	853	0·48	0·68	0·48	0·69	4385·8
	881	0·49	0·71			4382·2
$MnCl_2$, 2 *Chin*[2]	848	0·60				
	882	0·60				
	908	0·60		0·60		4383·7
	909	0·60				
$MnCl_2$, 4 *Thioh*[3]	850	0·47	0·65			
	851	0·47	0·68			4386·0
	883	0·50	0·69	0·47	0·67	4382·6
	884	0·46	0·67			
$MnCl_2$, 4 *Harnst*[4] . . .	904	0·59				
	911	0·60		0·59		4383·9
$ZnCl_2$, 2 *Pyr*[5]	819	0·53				
	833	0·55				
	874	0·52		0·54		4384·8
	900	0·53				
	901	0·55				
$ZnCl_2$, 2 *Chin*[6]	822	0·60				
	823	0·60		0·60		4383·7
$ZnCl_2$, 2 *Anil*[7]	824	0·56				
	825	0·58		0·57		4384·3
	873	0·58				

[1]) 25·0; 25·1. Gemäss Reitzenstein (Z. anorg. Ch. **18**, 292. 1898) existiert diese Verbindung in zwei Modifikationen, einer kaffeebraunen und einer rosafarbigen. Es ist zweifelhaft, ob die braune Form wirklich eine einheitliche Verbindung darstellt, weshalb sie nicht näher untersucht wurde. Umkristallisierung aus Alkohol steigert den *Cl*-Gehalt. [2]) 18·5; 18·6. Reitzenstein, loc. cit. Nach Leeds (Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 1765. 1882) soll eine Verbindung $MnCl_2$, 2 *Anil* aus den Komponenten darstellbar sein. Es scheint jedoch eine Zufälligkeit gewesen, dass Leeds die nach dieser Formel richtige Zusammensetzung seines Produktes fand, denn mehrere Versuche geben Substanzen mit 18·8 bis 25·4% *Cl* gegen ber. 22·7%. Das direkt erhaltene Produkt enthält zu wenig Chlor. Beim Aufbewahren an der Luft verliert es an Gewicht und der Chlorgehalt steigt. Im Exsiccator in trockener Anilinatmosphäre hält sich jedoch das Gewicht beinahe konstant, aber der Chlorgehalt ist zu klein. Umkristallisierung aus Alkohol macht den Chlorgehalt noch niedriger. [3]) 16·5; 16·3. Rosenheim und Meyer (Z. anorg. Ch. **49**, 13. 1906). In dieser Verbindung lässt sich das Chlor nicht direkt mit $AgNO_3$ bestimmen, weil Thioharnstoff damit sowie mit *AgCl* komplexe Verbindungen bildet. Es hat sich gezeigt, dass man das Thioharnstoff am besten mit H_2O_2 zerstört, wonach man, nach Ansäuern mit HNO_3, mit $AgNO_3$ titrieren kann. [4]) 19·37; 19·41. Früher nicht bekannt. Aus den Komponenten erhalten. Vgl. Anm. 3. [5]) 24·09; 23·98. Nach Dubsky und Rabos (Coll. Trav. chim. Tchéc. **1**, 528. 1929) als luftbeständige, aus Alkohol umkristallisierte Kristalle. [6]) 17·98; 18·03. Vgl. Anm. 5. [7]) 22·04; 21·90. (Coll. Trav. chim. Tchéc. **1**, 528. 1929.)

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Substanz	Platte Nr.	a			Mittelwert			λ in X.E.
$ZnCl_2$, 2 *Hydr*[1]	836		0·60					
	837		0·60			0·60		4383·7
	843		0·60					
$ZnCl_2$, $3en + 2\,H_2O$[2]	826		0·56					
	827		0·57			0·57		4384·3
$ZrCl_4$, 4 *Anil*[3]	893	0·52		0·78	0·52		0·77	4385·1
	894	0·53		0·77				4380·8
$ZrCl_4$, 8 NH_3[4]	897		0·54			0·55		4384·6
	898		0·56					
$ZrCl_4$, 2 (*PyrHCl*)[5]	895	0·34	0·59	0·71	0·33	0·58	0·72	4388·4
	896	0·33	0·58	0·72				4384·1
								4381·7
$CdCl_2$, 2 *Pyr*[6]	828	0·45		0·75	0·45		0·75	4386·3
	835	0·45		0·74				4381·2
$CdCl_2$, 2 *Chin*[7]	831	0·46		0·78				4386·2
	832	0·45		0·78	0·46		0·78	4380·7
	876	0·46		0·77				
$CdCl_2$, 2 *Anil*[8]	829	0·43		0·74				4386·5
	875	0·45		0·75	0·44		0·74	4381·3
	889	0·44		0·74				
$CdCl_2$, 2 *Pip*[9]	839	0·44		0·71				
	840	0·46		0·74	0·45		0·72	4386·3
	877	0·44		0·72				4381·7
$CdCl_2$, $3en + H_2O$[10]	841		0·51			0·51		4385·3
	842		0·52					

[1]) 35·3; 34·9. Nach Franzen und v. Mayer (Z. anorg. Ch. **60**, 247. 1908) lässt sich diese Verbindung ziemlich rein aus einer alkoholischen Lösung von $ZnCl_2$ und $N_2H_4 \cdot H_2O$ erhalten. Die Absorptionsschichten sind in trockener Luft hergestellt. [2]) 20·12; 20·23. Nach Werner (Z. anorg. Ch. **21**, 223. 1899). Es enthält nach W. Hieber (Z. anorg. Ch. **196**, 196. 1931) 2 Mole Kristallwasser, was ich bestätigen konnte. [3]) 23·4; 23·6. Nach Matthews (Am. chem. J. **20**, 815. 1898) aus einer absolut ätherischen Lösung von $ZrCl_4$ und Anilin als hellgraues Produkt erhalten. Wird zur Reinigung mit anilinhaltigem Äther extrahiert. [4]) 38·4; 38·9. Nach Matthews, loc. cit. [5]) 45·5; 45·6. Relativ luftbeständige Verbindung. Nach Rosenheim und Frank (Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 812. 1905) aus Pyridiniumhydrochlorid und einer stark salzsauren, absolut alkoholischen Lösung von $Zr(OH)_4$ als weisses Pulver erhalten. [6]) 20·76; 20·87. Nach W. Lang (Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**, 1578. 1888). Aus Wasser umkristallisiert. [7]) 16·07; 18·12. Nach H. Schiff (Lieb. Ann. **131**, 112. 1864). Aus Wasser umkristallisiert. [8]) 19·2; 19·4. Aus alkoholischen Lösungen der Komponenten. [9]) 20·1; 19·6. Vgl. Anm. 8. [10]) 17·78; 17·82. In Analogie mit dem entsprechenden Zinksalz kristallisiert diese Substanz aus einer mit Überschuss von $C_2H_4(NH_2)_2$ versetzten, sehr konzentrierten wässerigen Lösung von $CdCl_2$.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Substanz	Platte Nr.	α			Mittelwert			λ in X.E.
$SbCl_3$, 3 *Anil*[1]	845	0·50		0·80				
	888	0·49		0·79	0·49		0·80	4385·6
	891	0·48		0·79				4380·3
	905	0·49		0·81				
$SbCl_3(ChinHCl)$[2]	846	0·30		0·74				
	855	0·29		0·73	0·30		0·73	4388·9
	890	0·30		0·72				4381·5
	910	0·31		0·73				
$CeCl_3$, 7 H_2O[3]	860		0·55			0·55		4384·6
	892		0·55					
$(PyrHCl)_2CeCl_4$[4]	865	0·10	0·38	0·66				4392·4
	866	0·09	0·39	0·69	0·10	0·39	0·67	4387·3
	906	0·10	0·40	0·67				4382·6
$(ChinHCl)_2CeCl_4$[5] . . .	867	0·09	0·38	0·68				4392·5
	902	0·08	0·41	0·65	0·09	0·40	0·66	4387·2
	903	0·10	0·41	0·66				4382·7
$(ChinHCl)BiCl_3$[6]	856	0·30		0·73	0·31		0·74	4388·8
	912	0·32		0·75				4381·3

Zusammenfassung.

1. Die Fig. 2 und 3 zeigen einige typische Photometerkurven von den neu untersuchten Substanzen.

2. $MnCl_2$ kann an sich vier Moleküle, z. B. Thioharnstoff, addieren, ohne dass die *Cl*-Atome in die zweite Sphäre verdrängt werden.

3. Die Anlagerungsverbindungen von $ZnCl_2$ geben nur eine Absorptionskante, die jedoch möglicherweise aus zwei sehr naheliegenden besteht.

4. Die einfache Kante, die von sämtlichen vollkommenen Einlagerungsverbindungen erhalten wird, liegt immer ihrer Wellenlänge

[1]) 20·96; 21·04. Die Substanz wurde in Weinsäure gelöst, mit HNO_3 versetzt und mit $AgNO_3$ wie gewöhnlich elektrometrisch titriert. Nach Percy May (J. chem. Soc. London **99**, 1382. 1911). Nicht umkristallisiert. [2]) 36·01; 36·02. Nach W. M. Dehn (J. Am. chem. Soc. **48**, 275. 1926) mit 2 H_2O. Diese gehen beim Trocknen an der Luft bis zur Gewichtskonstanz weg. [3]) 28·57; 28·63. Aus dem Carbonat aus konz. *HCl* umkristallisiert[1]). [4]) 41·5; 41·2. Nach I. Koppel (Z. anorg. Ch. **18**, 305. 1898) erhält man diese und die nachfolgende Verbindung als hygroskopische gelbe Kristalle, wenn (*Pyr HCl*) bzw. (*Chin HCl*) zur methylalkoholischen Lösung von $CeCl_4$ gesetzt wird. Die $CeCl_4$-Lösung erhält man durch Lösen von $Ce(OH)_4$ im methylalkoholischen *HCl*. Das vierwertige *Ce* stellt man durch Oxydation von $Ce(OH)_3$ mit Chlor dar. [5]) 34·7; 34·6. Vgl. Anm. 4. [6]) 29·49; 29·43. Vgl. Anm. 5.

[1]) Die einzige frühere Messung ist mit einem wenig definiertem, käuflichem Präparat gemacht.

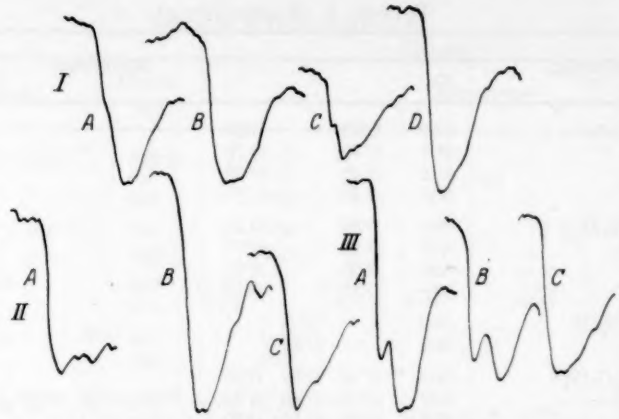

Fig. 2. Photometerkurven von *I* $MnCl_2$, *nA*, wo *nA* bedeutet in *A* 2 *Pyr*, *B* 2 *Chin*, *C* 4 *Thioh*, *D* 4 *Harnst*. *II* $ZnCl_2$, *nA*, wo *nA* bedeutet *A* 2 *Pyr*, *B* 2 *Anil*, *C* 3 *en*. *III* $CdCl_2$, *nA*, wo *nA* bedeutet *A* 2 *Anil*, *B* 2 *Chin*, *C* 3 *en*.

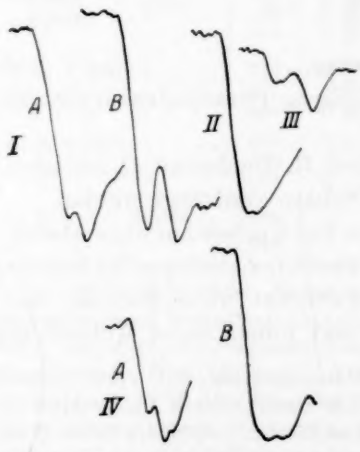

Fig. 3. Photometerkurven von *IA* $SbCl_3$, 3 *Anil*, *IB* $(ChinH)SbCl_4$. *II* $CeCl_3$, 7 H_2O, *III* $(ChinH)BiCl_4$. *IVA* $ZrCl_4$, 4 *Anil*. *IVB* $ZrCl_4$, 8 NH_3.

nach zwischen den beiden Kanten der entsprechenden Anlagerungsverbindungen.

5. $SbCl_3$ und $BiCl_3$ geben doppelte Kanten, sind somit keine Ionenverbindungen.

6. $ZrCl_4$ gibt auch zwei Kanten. Die KZ von *Zr* ist wenigstens sechs, wahrscheinlich acht.

7. Die sogenannten Chlorosalze von $ZrCl_4$ und $CeCl_4$: $(PyrH)_2ZrCl_6$ bzw. $(PyrH)_2CeCl_6$ geben nicht zwei, sondern drei Kanten, deren Entstehung noch nicht sicher erklärt wird.

8. Die einzelnen Resultate werden im experimentellen Teil mitgeteilt.

Die ökonomische Unterstützung dieser Arbeit verdanke ich der Nobelstiftung d. Kungl. Svenska Vetensk. Akademien.

Meinem Assistenten, Fil. Mag. G. Holst, danke ich herzlichst für seine interessierte Mitarbeit.

Lund, Chemisches Institut der Universität.

Studien[1]) zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung XXIX. Die RAMAN-Spektren der Halogenessigsäureester.

Von

Hua-Chih Cheng.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 10. 33.)

Es werden die RAMAN-Spektren von 32 Essigsäureestern, $X \cdot CO \cdot OR$ mit $X = H_3C$, ClH_2C, BrH_2C, Cl_2HC, Cl_3C, ferner von Bromessigsäure mitgeteilt. Durch Vergleich der Spektren von Körpern mit gleichem X und verschiedenem R, sowie von Körpern mit gleichem R und verschiedenem X werden die zum Substituenten X und zum Esterrest R gehörigen Eigenschwingungen isoliert. Deren Eigenschaften, sowie die von X und von R auf die Carbonylfrequenz ausgeübten Einflüsse werden diskutiert.

Einleitung.

In Fortsetzung der systematischen Untersuchung[2])[3])[4]) der Schwingungsspektren von Substanzen mit Carbonylgruppe wurden die RAMAN-Spektren der folgenden 32 Ester $X \cdot CO \cdot OR$ aufgenommen:

$X = CH_3$: $R = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, C_3H_7 (iso), C_4H_9, C_4H_9 (iso), C_4H_9 (sec), C_5H_{11}, C_5H_{11} (iso).
$X = CH_2Br$: $R = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, C_3H_7 (iso), C_4H_9 und Säure.
$X = CH_2Cl$: $R = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, C_3H_7 (iso), C_4H_9, C_5H_{11}.
$X = CHCl_2$: $R = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, C_3H_7 (iso), C_4H_9, C_5H_{11}.
$X = CCl_3$: $R = CH_3$, C_2H_5, C_3H_7, C_3H_7 (iso), C_4H_9, C_5H_{11}.

Es sollte durch diese Beobachtungen die Empfindlichkeit der Carbonylfrequenz gegen Halogensubstitutionen in α-Stellung sowie gegen Verzweigung der Esterkette R festgelegt und es sollte das Erfahrungsmaterial über solche Ester vergrössert werden, bei denen die charakteristischen Schwingungen der Gruppe X in einem anderen Frequenzbereich liegen als die der Gruppe R. In diesem Fall lässt

[1]) XXVIII. Mitteilung: K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL, Monatsh. Chem. (im Druck) (Isomere Paraffinderivate). [2]) K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL, A. PONGRATZ, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 242. 1933 (XXV. Mitteilung: Einbasische Fettsäuren). [3]) K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL, A. PONGRATZ, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 359. 1933 (XXVI. Mitteilung: Methyl- und Äthylester.) [4]) K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 373. 1933 (XXVII. Mitteilung: Ester der Ameisen- und Chlorameisensäure und Säurechloride).

der Vergleich der Spektren einerseits von Körpern mit gleichem X und verschiedenem R, andererseits von Körpern mit verschiedenem X und gleichem R eine leichtere und sicherere Agnoszierung der für X und R charakteristischen Frequenzen erhoffen, als dies bei den homologen Säureestern $R' \cdot CO \cdot OR$ der Fall ist.

Die benutzte Apparatur war die bereits von PESTEMER[1]) und SCHNEIDER[2]) verwendete [LEISS-Spektrograph, elliptischer Spiegel, RAMAN-Rohr in DADIEU-Anordnung mit Wasserkühlung, Filtermantel und Luftspalt (22 cm^3 Inhalt)]. Nur wurde die Eichkurve des Spektroskopes in wesentlich grösserem Massstab neu angelegt. Zur Sicherung des Zuordnungsvorganges wurden für jede Substanz Aufnahmen sowohl mit gefiltertem als mit ungefiltertem erregendem Hg-Licht angestrebt. Die Daten über Herkunft und Vorbehandlung der Substanzen sowie die erhaltenen Zahlenergebnisse sind, wie üblich, im Anhang zusammengestellt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. KOHLRAUSCH, sage ich meinen herzlichsten Dank für sein dauerndes Interesse und seine Hilfe mit Rat und Tat, die er meiner Arbeit stets entgegenbrachte.

Diskussion der Ergebnisse.

a) Die charakteristischen Linien der Gruppen X. $C\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$.

In den Fig. 1, 2 und 3 sind die wesentlichsten Beobachtungsergebnisse dieser Arbeit graphisch zusammengestellt, und zwar geordnet nach der substituierenden Gruppe X. Fig. 1, in der $X = CH_3$ ist, enthält in der unteren Hälfte die hier aufgenommenen Essigester und als Ergänzung in der oberen Hälfte die Messungen an Salzen[3]) der Essigsäure, am Anhydrid[4]) und an der Säure[5]) selbst.

Wie schon TRUMPY[6]) aus einer ähnlichen, wenn auch nicht auf so umfangreiches und vor allem homogenes Beobachtungsmaterial gestützten Darstellung schloss, sind die am unteren Rand der Figur herausgezeichneten „beständigen" Linien mit grosser Wahrscheinlich-

[1]) M. PESTEMER, Monatsh. Chem. **57**, 469. 1931 (XII. Mitteilung: Organische Chlorderivate). [2]) F. A. SCHNEIDER, Nicht veröffentlichte Grazer Dissertation (DADIEU). [3]) Vgl. DADIEU und KOHLRAUSCH in „SMEKAL - RAMAN - Effekt" (abgekürzt S.R.E.), Julius Springer 1931, S. 316/317, sowie F. A. SCHNEIDER[2]). [4]) K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ und R. SEKA, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1. 1933 (Säureanhydride). [5]) K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL und A. PONGRATZ, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 242. 1933 (XXV. Mitteilung: Einbasische Fettsäuren). [6]) B. TRUMPY, Kgl. Norske Vidensk. Selsk. Forh. **4**, Nr. 51, 194. 1931 (Säureester).

keit der allen Körpern der Figur gemeinsamen Gruppe zuzuordnen; Ergebnis:

Charakteristische Frequenzen der Konfiguration $H_3C \cdot C\langle^{O}_{O}$: $a = 635$, $b = 830$, $\delta(CH) = 1430$, $\nu(CO) = 1738$, $\nu(CH) = 2930, 2990, 3030$.

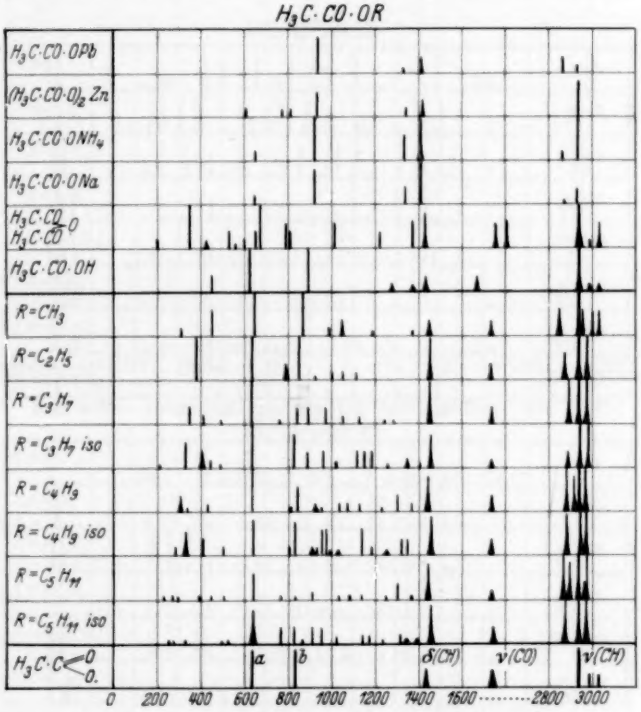

Fig. 1. Essigsäure, Salze und Ester.

Dazu ist zu bemerken: Die Zuordnung der zur CH-Bindung gehörigen Linien, nämlich der Deformationsfrequenz $\delta(CH)$ und der Valenzfrequenzen $\nu(CH)$, ist durch ihr Auftreten in Salz, Säure, Anhydrid gesichert; in den Estern sind diese Linien meist nicht mehr von den CH-Frequenzen des Esterrestes R zu trennen, zumal sie mit zunehmender Kettenlänge von R an Intensität einbüssen. Die Frequenzen der Linie a und $\nu(CO)$ sind in den Estern, für welche die obigen Zahlenwerte gelten, bemerkenswert konstant; über die Erhöhung und Verdopplung der CO-Frequenz im Anhydrid und über

ihren tiefen Wert in der Säure und ihr Fehlen in den Salzen wurde schon an anderer Stelle gesprochen[1]). Bezüglich der Linie b muss betont werden, dass nur ihr gesichertes Auftreten in den Salzen die Zuordnung zur Gruppe $H_3C \cdot CO \cdot O$ rechtfertigt. Denn in den Estern verschiebt sich die Linie mit zunehmender Kettenlänge von $b = 865$ bis $b = 825$, in der Säure liegt ihr Wert bei 890 und im Anhydrid

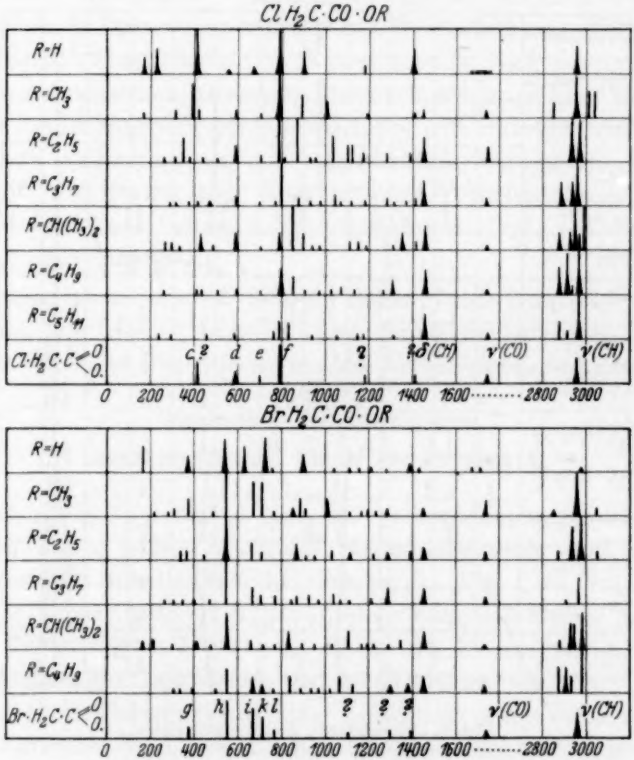

Fig. 2. Monochlor-, Monobromessigsäure und Ester.

fehlt die Linie oder sie kommt (vgl. die von KOHLRAUSCH-PONGRATZ-SEKA[2]) angenommene Asymmetrie des Anhydrides) mit den zwei verschiedenen Werten 800 und 1000 vor.

[1]) K.W.F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ und R. SEKA, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1. 1933 (Säureanhydride). K.W.F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL u. A. PONGRATZ, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 359. 1933 (XXVI. Mitteilung; Methyl- und Äthylester). F.A. SCHNEIDER, Nicht veröffentlichte Grazer Dissertation (DADIEU). [2]) K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ und R. SEKA, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1. 1933 (Säureanhydride).

In Fig. 2 sind die Spektren der Monochlor- und Monobromessigsäure und ihrer Ester zusammengestellt und die durch ihre Lagenkonstanz als typisch für die gemeinsame Gruppe erkennbaren Linien wieder am Fusse der Figuren herausgezeichnet; die Angaben für die Chloressigsäuren in Fig. 2 und 3 sind der Mitteilung XXV[1]) entnommen. Man erhält so die folgenden (abgerundeten) Zahlenwerte:

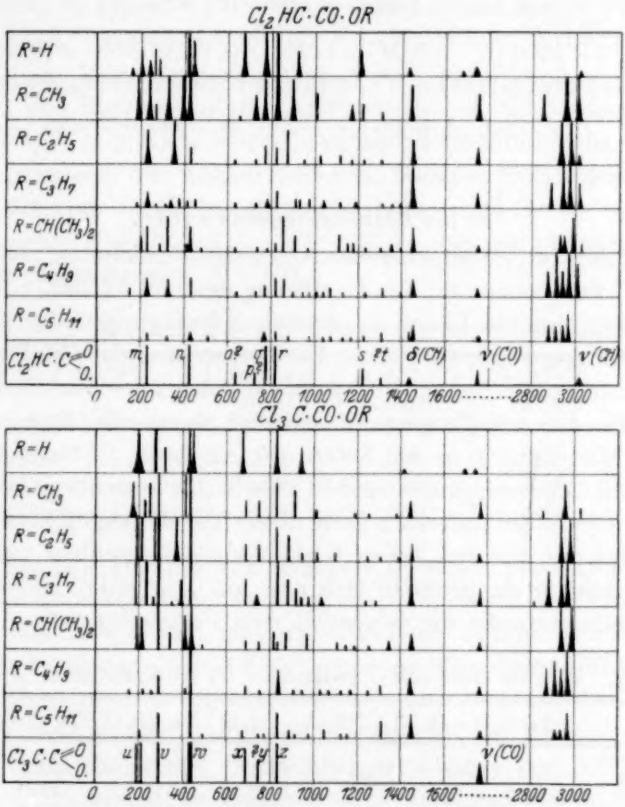

Fig. 3. Dichlor- und Trichloressigsäure und Ester.

Charakteristische Frequenzen der Konfiguration $ClH_2C\cdot C\lessdot^{O}_{O}$: $c = 410$ (fraglich), $d = 590$, $e = 700$, $f = 790$, ferner vermutlich eine schwache Linie bei 1180, $\delta(CH) = 1410$ (?), $\nu(CO) = 1740$, $\nu(CH) = 2960$.

[1]) K. W. F. Kohlrausch, F. Köppl und A. Pongratz, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 242. 1933 (XXV. Mitteilung: Einbasische Festtäuren).

Charakteristische Frequenzen der Konfiguration $BrH_2C \cdot C\langle^{O}_{O^-}$: $g = 370$, $h = 550$, $i = 670$, $k = 710$, $l = 770$, ferner vermutlich 1100, 1300 und 1395 sowie $\nu\,(CO) = 1740$, $\nu\,(CH) = 2960$.

Ganz analog leitet man aus Fig. 3 ab:

Charakteristische Frequenzen der Konfiguration $Cl_2HC \cdot C\langle^{O}_{O^-}$: $m = 230$, $n = 420$, $o = 630$(?), $p = 730$(?), $q = 770$, $r = 820$, $s = 1220$, $t = 1300$ (?), $\delta\,(CH) = 1425$, $\nu\,(CO) = 1750$, $\nu\,(CH) = 3010$.

Charakteristische Frequenzen der Konfiguration $Cl_3C \cdot C\langle^{O}_{O^-}$: $u = 200$ (doppelt), $v = 290$, $w = 430$, $x = 680$, $y = 740$ (?), $z = 830$ und $\nu\,(CO) = 1765$.

b) Die Carbonylfrequenz $\nu\,(CO)$.

Von den im vorhergehenden Abschnitt abgeleiteten „charakteristischen" Frequenzen ist die Zuordnung der mit $\delta\,(CH)$, $\nu\,(CH)$ und $\nu\,(CO)$ bezeichneten Linien zu inneren Schwingungen der CH- bzw. $C=O$-Bindung wohl zweifelsfrei. Die Besprechung der CH-Frequenzen und ihrer Eigenschaften sei einer anderen Gelegenheit vorbehalten. Die Zahlen für die CO-Frequenzen (ergänzt durch die Ergebnisse der XXVII. Mitteilung[1])) in den Estern der Ameisen-, Chlorameisen-, der Brom- und Chloressigsäuren sind in Tabelle 1 übersichtlich zusammengestellt. Die in der untersten Zeile dieser Tabelle angegebenen Mittelwerte sind nur aus den Zeilen 2 bis 5 unter Ausschluss von Zeile 1 und 6 gebildet; sie beziehen sich also auf „normale" Esterketten[2]). Die Tabelle gestattet die folgenden zwei Feststellungen:

Tabelle 1. Werte der CO-Frequenz in den Estern $X \cdot CO \cdot OR$.

	$X=H$	$X=Cl$	$X=CH_3$	$X=CH_2Br$	$X=CH_2Cl$	$X=CHCl_2$	$X=CCl_3$
1. $R=CH_3$	1717	1780	1738	1740	1748	1755	1768
2. $R=C_2H_5$	1715	1772	1736	1738	1747	1750	1763
3. $R=C_3H_7$	1719	1775	1739	1736	1742	1749	1764
4. $R=C_4H_9$	1718	1773 [d]	1737	1732	1739	1751	1765
5. $R=C_5H_{11}$	1718	1774 [d]	1738	—	1744	1756	1769
6. $R=CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$	1715	—	1734	1732	1738	1749	1762
Mittel aus 2—5	1717·5	1773·5	1737·5	1735·3	1743	1751·5	1765·3

[1]) K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 373. 1933 (XXVII. Mitteilung: Ester der Ameisen- und Chlorameisensäure und Säurechloride).
[2]) K. W. F. Kohlrausch, F. Köppl und A. Pongratz, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 242. 1933 (XXV. Mitteilung: Einbasische Fettsäuren).

1. Wird in $X \cdot CO \cdot OR$ der Substituent $X = H$ oder $X = CH_3$ durch $X = Cl$ ersetzt (1., 2. und 3. Spalte der Tabelle 1), dann erfährt die CO-Frequenz eine starke Erhöhung um 56 bzw. 36 cm^{-1}; ist das eintretende Halogenatom jedoch durch die Methylengruppe CH_2 von CO getrennt (Spalte 4 und 5, z. B. $Cl \cdot H_2C \cdot CO$), dann ist die Erhöhung geringfügig („abschirmende" Wirkung der Methylengruppe vgl. S.R.E., S. 159 und 230) und erst zwei bzw. drei Halogenatome (Spalte 6 und 7) bewirken merkliche Erhöhungen der Carbonylfrequenz.

Über die Wirkung einer mehrfachen Substitution bzw. einer Verzweigung in α-Stellung auf die Carbonylfrequenz des Äthylesters lässt sich nun aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial die Tabelle 2 zusammenstellen. Die Zahlen derselben besagen, dass mit zunehmender Substitution die Carbonylfrequenz höher wird für die negativen[1]) Substituenten $X = Cl$ und $X = CO \cdot OC_2H_5$, dagegen abnimmt für den positiven Substituenten $X = CH_3$.

Tabelle 2. Wirkung einer Verzweigung in α-Stellung.

	$H_3C \cdot CO \cdot OC_2H_5$	$XH_2C \cdot CO \cdot OC_2H_5$	$X_2HC \cdot CO \cdot OC_2H_5$	$X_3C \cdot CO \cdot OC_2H_5$
$X = Cl$ [Tabelle]	1736	1747	1750	1763
$X = CO \cdot OC_2H_5$[2])	1736	1742	1752	1754
$X = CH_3$ [Mitteilung XXVI[3]]	1736	1731	1729	1728

2. Aus den Angaben von Tabelle 1 ist weiter zu ersehen, dass die CO-Frequenzen sämtlicher Isopropylester (vorletzte Zeile) unter dem für normale Esterketten gültigen Mittelwert (letzte Zeile) und dass die Methylesterwerte (erste Zeile) meistens über diesem Mittel liegen; letztere Aussage wird bestimmter, wenn man sich auf den Vergleich zwischen Methyl- und Äthylester beschränkt, für welchen Vergleich unter Heranziehung der Beobachtungsergebnisse der XXVI.[3]) und XXVII.[4]) Mitteilung 19 Beispiele zur Verfügung stehen. Darunter

[1]) Über den Zusammenhang zwischen Dipolmoment des unmittelbar an der Carbonylgruppe sitzenden Substituenten und seinen Einfluss auf die CO-Frequenz bzw. auf die Festigkeit der CO-Bindung vgl. K. W. F. Kohlrausch, Scientia, Mai 1932, S. 162. [2]) K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 1355. 1933 (Moleküle mit mehreren CO-Gruppen). [3]) K. W. F. Kohlrausch, F. Köppl und A. Pongratz, Z. physikal. Ch. (B), **22**, 359. 1933 (XXVI. Mitteilung: Methyl- und Äthylester). [4]) K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 373. 1933 (XXVII. Mitteilung: Ester der Ameisen- und Chlorameisensäure und Säurechloride).

sind 18 Fälle, bei denen die *CO*-Frequenz im Methylester höher ist als im Äthylester.

Dem in der dritten Zeile von Tabelle 2 geschilderten Einfluss einer Verzweigung in α-Stellung kann man nun den Einfluss einer Verzweigung der Esterkette gegenüberstellen; in den Molekülen $X \cdot CO \cdot OCH_2R'$ und $X \cdot CO \cdot OCHR'_2$ ist die *CO*-Frequenz im Mittel um 2·5 bzw. 5 cm^{-1} gegenüber dem Wert im Molekül $X \cdot CO \cdot OCH_3$ erniedrigt. Die Verzweigung hat also Erniedrigungen gleicher Grössenordnung wie in Tabelle 2 zur Folge, obwohl sie nicht in α-Stellung erfolgt, vielmehr zwischen der Verzweigungsstelle und der beeinflussten $C=O$-Bindung der Estersauerstoff eingeschoben ist. Diesem Sauerstoffatom kommt also die „abschirmende Wirkung", die die Methylengruppe besitzt, nicht zu.

Der Befund Trumpys[1]) „Wenn das Gewicht der nicht direkt am Kohlenstoffatom gebundenen Gruppe *R* steigt, steigt auch die Frequenz der *CO*-Gruppe" trifft auch (vgl. XXVII. Mitteilung[2])) nach den vorliegenden Beobachtungen nicht zu.

c) Die Halogenfrequenzen.

Kohlrausch[3]) hat an einem umfangreichen Beobachtungsmaterial über die monosubstituierten Paraffine $X \cdot R$ gezeigt, dass im Falle der Substituenten $X = SH$, *Cl*, *Br*, *J* den Bindungen $X-C$ charakteristische Valenzfrequenzen zukommen. Die in Fig. 4 durchgeführten Vergleiche zeigen, dass dies auch für die durch Halogen ein- oder mehrfach substituierten Essigsäureester zutrifft.

In den Spektren Nr. 4, 5, 6 dieser Figur sind die in den Fig. 2 und 3 abgeleiteten charakteristischen Frequenzen der Gruppen $ClH_2C \cdot CO \cdot O$, $Cl_2HC \cdot CO \cdot O$ und $Cl_3C \cdot CO \cdot O$ zusammengestellt, die mit den Spektren Nr. 1, 2, 3 der Moleküle $ClH_2C \cdot H$, $Cl_2HC \cdot H$, $Cl_3C \cdot H$ (Ersatz von $CO \cdot O$ durch *H*) zu vergleichen sind. Von letzteren Spektren weiss man: dass in Nr. 1 die Linie ω zur Valenzschwingung der Bindung $Cl-CH_3$ gehört; dass in Nr. 2 ω_3 die asymmetrische Valenzschwingung ($\perp$ zur Symmetrieachse), ω_1 und ω_2 die symme-

[1]) B. Trumpy, Kgl. Norske Vidensk. Selsk. Forh. **4**, Nr. 51, 194. 1931 (Säureester). [2]) K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 373. 1933 (XXVII. Mitteilung: Ester der Ameisen- und Chlorameisensäure und Säurechloride). [3]) K. W. F. Kohlrausch, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 61. 1932 und **20**, 217. 1932. Vgl. auch XXVIII. Mitteilung[1]).

trische Valenz- bzw. Deformationsschwingung ($\parallel$ zur Symmetrieachse) eines Dreieckmodelles ist (S.R.E., S. 187); und dass in Nr. 3 analog ω_3 und ω_4 die asymmetrischen ($\perp$) Doppelschwingungen, ω_1 und ω_2 die symmetrischen ($\parallel$) Einfachschwingungen eines Pyramidenmodelles sind (S.R.E., S. 201[1])). Vergleicht man die Änderung des spektralen Typus beim Übergang von 1 nach 3 mit dem analogen Übergang von 4 nach 6, so ergibt sich die Zuordnung der Valenzschwingungen

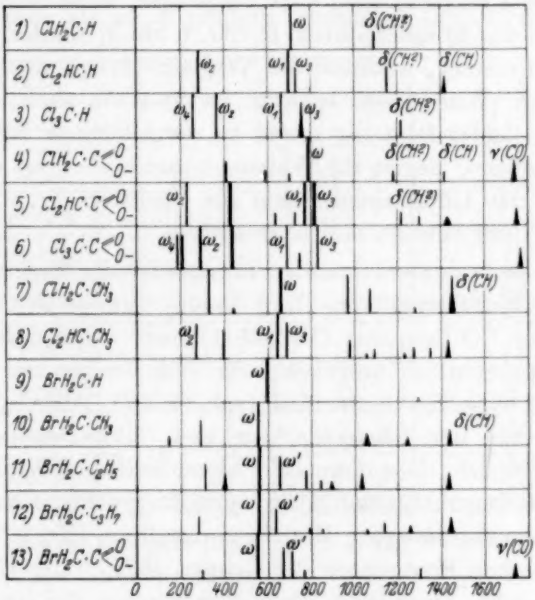

Fig. 4. Die Halogenfrequenzen.

ω, ω_1, ω_3 ohne Schwierigkeiten; die Zuordnung der Deformationsfrequenzen ω_2 und ω_4 mag vielleicht angezweifelt werden, denn es bleibt eine starke und lagenkonstante Frequenz bei 420 in den Spektren 4 bis 6 ungeklärt. Gerade diese Lagenkonstanz aber ist es, die eine Zuordnung zu den Modellschwingungen ω_2 oder ω_4 unwahrscheinlich erscheinen lässt. Für die getroffene Zuordnung spricht auch, dass die Aufspaltung der Linie 200 in Nr. 6 zwanglos durch den

[1]) Nach J. Cabannes und A. Rousset (Ann. Physique **19**, 229. 1933) sind in Tabelle 52 von S.R.E., S. 201 die dort angegebenen Frequenzwerte für ω_2 und ω_4 in Chloroform und Bromoform miteinander zu vertauschen.

Charakter von ω_4 als Doppelschwingung erklärt werden kann. Vielleicht ist auch die zweite Doppelschwingung ω_3 in Nr. 6 aufgespalten (830 und 740).

Über die Richtigkeit der Zuordnung der Valenzschwingungen dürfte aber, wie gesagt, wohl kaum ein Zweifel bestehen. Das Eigentümliche dieses Ergebnisses ist nun, dass diese Valenzschwingungen in den Spektren 4 bis 6 merklich höher liegen als in den Spektren 1 bis 3; diese Erhöhung wird noch auffälliger, wenn man die Gruppe $CO \cdot O$ (Nr. 4 bis 6) nicht durch H (Nr. 1 bis 3) sondern durch CH_3 (Nr. 7 bis 8) ersetzt, wodurch die Vergleichbarkeit doch vergrössert werden sollte. Wie bereits bekannt ist und wie auch die Spektren Nr. 7 und 8 (leider fehlt die dritte zu vergleichende Form, nämlich $Cl_3C \cdot CH_3$) zeigen, liegen die Valenzfrequenzen ω, ω_1 und ω_3 hier noch tiefer, der Unterschied gegen die Spektren Nr. 4 und 5 wird noch grösser und beträgt nun über 100 cm^{-1}.

Dies ist ein aus zwei Gründen überraschendes Ergebnis. Erstens bewirkt die Einführung von Chlor in die Gruppe $H_3C \cdot CO \cdot O$ eine Erhöhung der CO-Frequenz (Tabelle 1); man sollte daher erwarten, dass als Kompensation umgekehrt die Chlorfrequenzen gegen ihren Normalwert erniedrigt auftreten (vgl. XXVI. Mitteilung und die Verhältnisse bei den Säurechloriden und Chlorameisensäureestern). Zweitens zeigt sich, dass diese bei Chlorsubstitution beobachtete Erhöhung bei Bromsubstitution nicht eintritt. In Fig. 4 sind die Spektren einiger unverzweigter Monobromparaffine (Nr. 9 bis 12) den charakteristischen Frequenzen der Gruppe $BrH_2C \cdot CO \cdot O$ (aus Fig. 2) gegenübergestellt. Darin ist ω die Valenzfrequenz der $Br—C$-Bindung für die „Zick-Zack-Form", ω' für die „Wannenform" des Moleküls[1]); letztere Frequenz kann nur auftreten, wenn die Betätigung der freien Drehbarkeit die Ausbildung der „Wannenform" zulässt, sie fehlt also z. B. in Nr. 9 und 10. Spektrum Nr. 13 zeigt, dass in der Gruppe $BrH_2C \cdot CO \cdot O$ an genau derselben Stelle wie in den Bromparaffinen eine auffallend starke Linie auftritt, die man wohl ohne Zögern mit der $Br—C$-Valenzschwingung identifizieren wird. Ob man allerdings die Linie bei 670 als ω' auffassen und daher zwei Molekülformen des Monobromessigsäureesters erwarten darf, bleibe dahingestellt. Zu einer so weitgehenden Aussage sind die Erfahrungsgrundlagen noch

[1]) K. W. F. Kohlrausch, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 61. 1932 und **20**, 217. 1932. Vgl. auch XXVIII. Mitteilung[1]).

zu dürftig. Auf diese und andere Fragen soll eingegangen werden, bis durch die im Gange befindlichen Versuche das einschlägige Beobachtungsmaterial vergrössert ist.

d) Die Frequenzen der Esterkette.

Legt man eine Reihe von Figuren an, bei denen die Spektren der Substanzen $X \cdot CO \cdot OR$ zum Unterschied von den Fig. 1 bis 3 nicht nach gleichem X sondern nach gleichem R geordnet sind, zeichnet man die bereits als zu X gehörig erkannten Linien (vgl. Abschn. a)

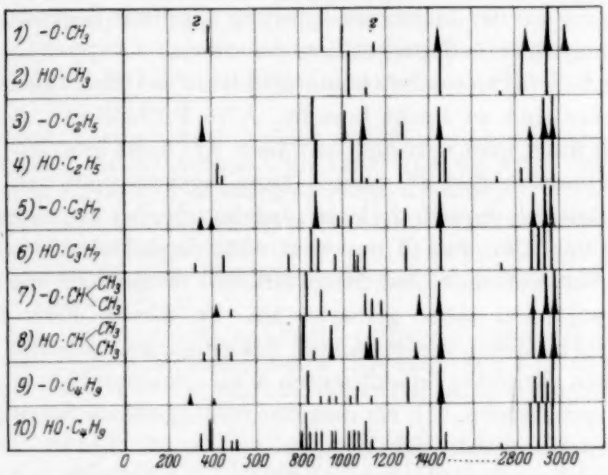

Fig. 5. Frequenzen der Esterkette (Nr. 1, 3, 5, 7, 9) und Alkohole (Nr. 2, 4, 6, 8, 10).

an und sucht man aus den übrigbleibenden Linien in jeder zu einem bestimmten R gehörigen Figur die lagenkonstanten heraus, so kann man mit mehr oder weniger Sicherheit annehmen, dass sie zu Eigenschwingungen der Esterkette OR gehören. Dieser Vorgang, der im einzelnen hier zur Raumersparnis nicht wiedergegeben ist und bei dem auch die Beobachtungen an den Ameisen- und Chlorameisensäureestern (XXVII. Mitteilung[1])) herangezogen wurden, führte zur Isolierung der in den ungeraden Nummern der Fig. 5 eingezeichneten Linien. Unter den so gewonnenen Spektren der Esterkette $-O \cdot R$ wurden in den geraden Nummern zum Vergleich die Spektren der Alkohole $HO \cdot R$ mit gleicher Kette R (grösstenteils nach den Angaben

[1]) K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 373. 1933 (XXVII. Mitteilung: Ester der Ameisen- und Chlorameisensäure und Säurechloride).

von WOOD-COLLINS[1]) eingezeichnet; zum Vergleich geeigneter wären vermutlich die Methyläther $H_3C \cdot O \cdot R$, doch sind deren RAMAN-Spektren noch nicht gemessen.

Im allgemeinen zeigt der Vergleich dieser Spektrenpaare, dass unverkennbare und oft weitgehende Ähnlichkeit im spektralen Typus von $-O \cdot R$ und $HO \cdot R$ herrscht; nicht nur in bezug auf die Lage der Linien $\delta\,(CH)$ und $\nu\,(CH)$, sondern auch in bezug auf das Frequenzgebiet 800 bis 1200, in welchem die zu den Kettenschwingungen gehörigen Linien zu erwarten sind. Diese Ähnlichkeit beweist, dass die dem Vorgang bei der Linienaussonderung zugrunde liegende Annahme von der ungestörten Superposition der zu den Gruppen X, CO, OR gehörigen Teilspektren zum Gesamtspektrum des Moleküls $X \cdot CO \cdot OR$ im allgemeinen zu Recht besteht. Alle Einzelheiten des Gesamtspektrums kann man natürlich auf diese Art nicht erfassen; und dass die Superposition gestört werden kann, ersieht man aus dem einfachsten Beispiel, dem Methylester, bei dem die bei 910 eingezeichnete Linie bei Variation von X durchaus nicht lagenkonstant ist und bei dem der Vergleich mit dem Methylalkohol (abgesehen von den CH-Frequenzen) nicht mehr gestattet ist. In diesem Falle liegen die Bindungen, zu denen die gesuchten Schwingungen gehören, schon zu nahe an dem variierten Substituenten X (das Sauerstoffatom „schirmt" nicht ab laut Abschn. b!), als dass die vorausgesetzte Störungsfreiheit der Superposition zutreffen könnte.

Anhang.

Die zur Untersuchung gelangenden Substanzen waren zum Teil fertig von der Firma Fraenkel und Landau in Berlin geliefert, zum Teil selbst hergestellt worden. Im letzteren Falle wurde der in Frage kommende Ester aus der entsprechenden Säure und dem Alkohol in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Das Rohprodukt wurde mit Na_2CO_3-Lösung behandelt und dann mit $CaCl_2$ getrocknet.

Die Expositionszeiten betrugen im allgemeinen entweder 18 (mit Filter) und 11 (ohne Filter) Stunden oder 14 und 8 Stunden, je nachdem, ob der wie üblich verwendete elliptische Verstärkungsspiegel vernickelt oder mit einer dünnen Schicht Magnesiumoxyd (vgl. diesbezüglich die nächste Mitteilung) bedeckt war. Insbesondere der violette Teil des einfallenden Hg-Spektrums ist im zweiten Fall viel stärker, so dass man die Expositionszeit verkürzen kann. Die Spaltbreite betrug in allen Fällen 0·032 mm (mit Ausnahme der Aufnahme an Bromessigsäure).

[1]) R. W. WOOD und G. COLLINS, Physic. Rev. **42**, 386. 1932 (unverzweigte Alkohole).

Bezüglich der im Anhang gebrauchten Abkürzungen und Bezeichnungen vergleiche man die Arbeiten dieser Serie von KOHLRAUSCH und seinen Mitarbeitern[1]). Der Kochpunkt Kp. ist, wenn nichts besonderes angegeben, auf Normaldruck bezogen. Die relativen Intensitäten der *CH*-Valenzfrequenzen um 2900 cm^{-1} sind im allgemeinen nach den von *Hgk* erregten RAMAN-Linien geschätzt; Untergrund im blauen Spektralteil oder Gelbfärbung der Substanz wirken sich auf diese Angaben stark aus (z. B. Nr. 18, 19, 20, 23, 24, 27, 28 der folgenden Zusammenstellung).

1. Essigsaures Methyl $H_3C \cdot CO \cdot OCH_3$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 56° (Lit. Kp. 57·5°). Bisherige Beobachtungen: DADIEU-KOHLRAUSCH, DAURE (S.R.E.), TRUMPY[2]), KOHLRAUSCH-KÖPPL-PONGRATZ[3]). Pl. 51, m. F., $t = 15$; Pl. 52, o. F., $t = 10$; *Ugd* keiner, *Sp* stark, $n = 41$ (2).

$\Delta\nu = 306$ (1) (*e*); 436 (3) (*k*, *e*, *c*, $+a$, $+b$); 643 (5) (*k*, $\pm e$, *c*, $+b$); 847 (6) (*k*, *g*, *f*, *e*, *c*); 983 (1) (*k*, *e*); 1045 (2 b) (*k*, *e*); 1185 (0) (*k*); 1367 (0) (*k*); 1448 (2 sb) (*k*, *e*); 1738 (2 b) (*e*); 2847 (3 b) (*k*); 2940 (7 b) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 2954 (3) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 3002 (3 b) (*k*); 3028 (3 b) (*q*, *k*).

2. Chloressigsaures Methyl $ClH_2C \cdot CO \cdot OCH_3$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 130·8° (Lit. Kp. 130°). Pl. 47, m. F., $t = 14$; Pl. 48, o. F., $t = 10$; *Ugd* keiner, *Sp* mittel, $n = 43$ (4).

$\Delta\nu = 173$ ($^1/_2$) (*e*, *c*); 317 (1) (*e*); 396 (4) (*k*, $\pm e$, *c*); 420 (1) (*k*, *e*); 590 (1) (*k*, *e*, *c*); 702 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 790 (5 b) (*k*, *e*, *c*); 888 (3) (*k*, *i*, *e*); 1004 (2 b) (*k*, *e*); 1188 (0) (*k*, *e*); 1404 (0) (*k*, *e*); 1442 (1) (*k*, *e*); 1748 (1 b) (*e*); 2853 (2) (*k*); 2959 (7 b) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 3015 (3) (*k*, *e*); 3040 (3) (*k*, *e*).

3. Dichloressigsaures Methyl $Cl_2HC \cdot CO \cdot OCH_3$. Selbst hergestellt. Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 143·2° (Lit. Kp. 143·3°). Pl. 55, m. F., $t = 16$; Pl. 56, o. F., $t = 10$; *Ugd* im ersten Fall keiner, im zweiten Fall schwach, *Sp* stark, $n = 56$.

$\Delta\nu = 187$ (5) ($\pm e$); 241 (8) (*k*, *e*, *c*); 269 (2) (*k*, *e*); 333 (5) (*k*, *i*, $\pm e$, *c*); 395 (7 b) (*k*, *i*, $\pm e$, *c*); 424 (6) (*k*, *i*, $\pm e$, *c*); 648 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 725 (3) (*k*, *e*); 771 (6) (*k*, *e*, *c*); 823 (6) (*k*, *e*, *c*); 899 (6) (*k*, *i*, *e*); 1002 (3) (*k*, *e*); 1164 (2) (*k*, *e*); 1217 (2) (*k*, *e*); 1304 (1) (*k*, *e*); 1445 (4 b) (*k*, *e*); 1755 (3 b) (*e*); 2856 (3 b) (*k*, *e*); 2959 (10 b) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 3010 (8 b) (*q*, *k*, *e*).

4. Trichloressigsaures Methyl $Cl_3C \cdot CO \cdot OCH_3$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 153·5° (Lit. Kp. 152·5°). Pl. 19, m. F., $t = 12$; Pl. 20, o. F., $t = 8$; *Ugd* keiner, *Sp* stark, $n = 58$ (2).

$\Delta\nu = 174$ (4 b) ($\pm e$, *c*); 222 (2) ($\pm e$, *c*, $+a$); 246 (4) (*k*, *f*, $\pm e$, *c*); 289, (5) ($\pm e$, *c*); 412 (5) (*k*, *i*, $\pm e$, *c*); 434 (8) (*k*, *i*, *g*, *f*, $\pm e$, *c*, $+b$); 684 (2) (*k*, *e*); 753 (2) (*k*, *e*, *c*); 832 (4) (*k*, *e*); 915 (3) (*k*, *i*, *e*); 1009 (1) (*k*, *i*); 1193 (0) (*k*, *e*); 1254 (0) (*k*, *e*);

---

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL und A. PONGRATZ, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 242. 1933 (XXV. Mitteilung: Einbasische Fettsäuren). K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL und A. PONGRATZ, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 359. 1933 (XXVI. Mitteilung: Methyl- und Äthylester). K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 373. 1933 (XXVII. Mitteilung: Ester der Ameisen- und Chlorameisensäure und Säurechloride). [2]) B. TRUMPY, Kgl. Norske Vidensk. Selsk. Forh. **4**, Nr. 51, 194. 1931 (Säureester). [3]) K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL und A. PONGRATZ, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 359. 1933 (XXVI. Mitteilung: Methyl- und Äthylester).

1381 (0) (*e*); 1444 (2b) (*k*, *i*); 1768 (2b) (*e*); 2857 (1) (*k*, *e*); 2958 (4b) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 3024 (1) (*k*).

5. Essigsaures Äthyl $H_3C \cdot CO \cdot OC_2H_5$. Selbst hergestellt. Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 77·3° (Lit. Kp. 77·1°). Bisherige Beobachtungen: Dadieu-Kohlrausch, Daure (S.R.E.); Kohlrausch-Köppl-Pongratz[1]), Ghosh-Kar[2]), Simmons[3]). Pl. 53, m. F., $t = 18$; Pl. 54, o. F., $t = 11$; *Ugd* keiner, *Sp* stark, $n = 37$ (2).

$\Delta\nu = 379$ (6) (*f*, ± *e*, *c*); 635 (6) (*k*, *e*, *c*); 786 (2) (*k*, *e*, *c*); 851 (5) (*k*, *e*, *c*); 921 (0) (*k*, *e*); 1003 (1) (*k*, *e*); 1049 (1) (*k*, *e*); 1112 (1) (*k*, *e*); 1452 (5b) (*k*, *e*); 1736 (2b) (*e*); 2875 (3b) (*k*, *e*); 2940 (10b) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 2976 (10b) (*q*, *k*, *i*, *e*).

6. Chloressigsaures Äthyl $ClH_2C \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 142·8° (Lit. Kp. 143·7° bis 144·2°). Bisherige Beobachtungen: Pal-Sen Gupta (S.R.E.); Morris[4]). Pl. 67, m. F., $t = 18$; Pl. 68, o. F., $t = 11$; *Ugd* keiner, *Sp* mittel, $n = 57$ (3).

$\Delta\nu = 259$ (0) (*e*); 312 (1/2) (*e*); 352 (3) (*k*, *e*, *c*); 377 (1/2) (*e*); 438 (1/2) (*k*, *e*, *c*); 501 (0) (*e*); 593 (2) (*k*, *e*, *c*); 699 (1) (*k*, *e*); 787 (6) (*k*, *e*, *c*); 810 (1/2) (*k*, *e*); 871 (6) (*k*, *i*, *e*, *c*); 930 (0) (*k*, *e*); 949 (0) (*k*, *e*); 1032 (3) (*k*, *i*, *e*); 1099 (2) (*k*, *e*); 1119 (2) (*k*, *e*); 1176 (1) (*k*, *e*); 1279 (1) (*k*, *e*); 1391 (2) (*k*, *e*); 1418 (2) (*k*, *e*); 1455 (3b) (*k*, *e*); 1747 (2b) (*e*); 2938 (6b) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 2972 (10b) (*q*, *k*, *e*).

7. Dichloressigsaures Äthyl $Cl_2HC \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 158·3° bis 158·7° (Lit. Kp. 158° bis 158·2°). Pl. 58, m. F., $t = 15$; Pl. 57, o. F., $t = 10$; *Ugd* mittel, *Sp* stark, $n = 53$ (1).

$\Delta\nu = 234$ (4) (+ *f*, *e*, *c*); 354 (6) (*f*, ± *e*, *c*); 426 (2) (*k*, ± *e*, ± *c*, + *b*, + *a*); 628 (0) (*k*, *e*); 724 (1/2) (*k*, *e*); 769 (2) (*k*, *e*, *c*); 818 (2) (*k*, *e*); 873 (4) (*k*, *i*, *e*, *c*); 943 (1/2) (*k*, *e*); 1020 (1) (*k*, *e*); 1110 (1) (*k*, *e*); 1164 (1/2) (*k*, *e*); 1218 (1/2) (*k*, *e*); 1300 (1/2) (*k*, *e*); 1450 (3b) (*k*, *f*, *e*); 1750 (2b) (*e*); 2935 (7b) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2980 (8b) (*q*, *k*, *e*); 3013 (1b) (*q*, *k*).

8. Trichloressigsaures Äthyl $Cl_3C \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 167° (Lit. Kp. 167·5° bis 168°). Pl. 59, m. F., $t = 14$; Pl. 60, o. F., $t = 8$; *Ugd* im ersten Fall keiner, im zweiten ziemlich stark, *Sp* mittel, $n = 54$ (3).

$\Delta\nu = 195$ (5) (± *e*, *c*); 216 (5) (*i*, ± *e*, *c*, + *b*); 274 (5) (+ *f*, ± *e*); 292 (7) (+ *f* ± *e*); 375 (5b) (± *e*, *c*, *b*); 433 (10) (*i*, *g*, ± *e*, *c*); 688 (2) (*k*, *e*); 748 (2) (*k*, *e*); 830 (4) (*k*, *e*, *c*); 884 (3) (*k*, *e*); 947 (1) (*k*, *e*); 1017 (1) (*k*, *e*); 1100 (1) (*k*, *e*); 1243 (0) (*k*, *e*); 1304 (0) (*e*)?; 1396 (0) (*e*)?; 1451 (2b) (*k*, *e*); 1763 (1b) (*e*); 2940 (5b) (*q*, *k*, *e*); 2980 (5b) (*q*, *k*, *e*).

9. Essigsaures Propyl $H_3C \cdot CO \cdot OC_3H_7$ (normal). Selbst hergestellt. Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 100·8° (Lit. Kp. 101·6°). Bisherige Beobachtung: Daure (S.R.E.). Pl. 62, m. F., $t = 18$; Pl. 61, o. F., $t = 11$; *Ugd* keiner, *Sp* mittel, $n = 42$ (2).

$\Delta\nu = 352$ (2) (± *e*, *c*); 410 (1) (± *e*, *c*); 489 (1/2) (*k*, *e*, *c*); 636 (5) (*k*, *e*, *c*); 760 (1/2) (*k*, *e*, *c*); 841 (2) (*k*, *e*); 894 (2) (*k*, *e*); 968 (2) (*k*, *e*); 1047 (1) (*k*, *e*); 1124 (1) (*k*, *e*);

---

[1]) K. W. F. Kohlrausch, F. Köppl und A. Pongratz, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 359. 1933 (XXVI. Mitteilung: Methyl- und Äthylester). [2]) J. C. Ghosh und B. C. Kar, J. physical Chem. **35**, 1735. 1931. [3]) L. Simmons, Soc. Fenn. Comm. VI, Nr. 13, 1932. [4]) C. S. Morris, Physic. Rev. **38**, 141. 1931.

1241 (0) (*k*, *e*); 1286 (1/2) (*k*, *e*); 1452 (6b) (*k*, *e*); 1739 (2b) (*e*); 2888 (5b) (*k*); 2938 (10b) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2974 (6b) (*q*, *k*, *e*).

10. Chloressigsaures Propyl $ClH_2C \cdot CO \cdot OC_3H_7$ (normal). Selbst hergestellt. Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 162·9° (Lit. Kp. 162° bis 162·5°). Pl. 69, m. F., $t = 18$; Pl. 70, o. F., $t = 11$; *Ugd* keiner, *Sp* schwach, $n = 55$ (3).

$\Delta\nu = 287$ (1/2) ($\pm e$, *c*); 316 (1/2) (*k*, *e*); 376 (1/2) (*e*); 416 (0) (*e*); 469 (1/2sb) (*e*); 592 (1) (*k*, *e*, *c*); 695 (1/2) (*k*, *e*, $+a$); 763 (1/2) (*k*, *e*); 795 (5) (*k*, *e*, *c*, $+b$); 875 (1) (*k*, *e*); 925 (0) (*k*, *e*); 974 (1/2) (*k*, *e*); 1041 (1) (*k*, *e*); 1064 (1/2) (*k*, *e*); 1115 (00) (*k*, *e*); 1179 (0) (*k*, *e*); 1282 (1) (*k*, *e*); 1310 (1/2) (*k*, *e*); 1367 (0) (*e*); 1414 (1) (*k*, *e*); 1453 (3b) (*k*, *e*); 1742 (1b) (*e*); 2883 (3b) (*p*, *k*); 2942 (3b) (*q*, *k*, *e*); 2961 (5b) (*q*, *k*, *e*).

11. Dichloressigsaures Propyl $Cl_2HC \cdot CO \cdot OC_3H_7$ (normal). Selbst hergestellt. Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 176·0° bis 176·6° (Lit. Kp. 176·7° bis 177°). Pl. 73, m. F., $t = 18$; Pl. 74, o. F., $t = 11$; *Ugd* im ersten Fall keiner, im zweiten Fall stark, *Sp* mittel, $n = 56$ (3).

$\Delta\nu = 178$ (1/2) ($\pm e$); 233 (2b) (*k*, *e*, *c*); 263 (1/2) (*e*); 308 (1/2) ($\pm e$); 338 (1b) (*e*); 381 (1) (*e*); 417 (1) (*k*, *e*, *c*); 453 (1/2) (*e*); 634 (0) (*e*); 726 (1/2) (*k*, *e*); 783 (1b) (*k*, *e*, *c*); 822 (2) (*k*, *e*, *c*); 909 (1) (*k*, *e*); 927 (1) (*k*, *e*); 975 (1) (*k*, *e*); 1041 (1b) (*k*, *e*); 1210 (0) (*k*, *e*); 1282 (1/2b) (*k*, *e*); 1303 (1/2) (*k*, *e*); 1354 (1/2) (*k*, *e*); 1390 (1/2) (*k*, *e*); 1451 (5sb) (*k*, *e*); 1749 (2b) (*e*); 2885 (3b) (*k*); 2939 (5b) (*q*, *k*, *e*); 2974 (5b) (*q*, *k*, *e*); 3015 (3b) (*q*, *k*).

12. Trichloressigsaures Propyl $Cl_3C \cdot CO \cdot OC_3H_7$. Selbst hergestellt. Je einmalige Destillation bei herrschendem und bei vermindertem Druck. Kp. 186·9° bis 187·1° (Lit. Kp. 186·5° bis 187·0°). $Kp._{130}$ 117° bis 117·3°. Pl. 71, m. F., $t = 18$; Pl. 72, o. F., $t = 11$; *Ugd* im ersten Fall schwach, im zweiten stark, *Sp* mittel, $n = 67$ (4).

$\Delta\nu = 183$ (6) ($\pm e$, *c*); 234 (6) (*k*, *e*); 269 (1) (*e*); 293 (6) (*i*, $\pm e$, $+a$); 348 (1/2) ($\pm e$); 398 (3) (*k*, $\pm e$); 436 (10b) (*k*, *i*, *f*, $\pm e$, $\pm c$, $+b$, $+a$); 684 (3) (*k*, *f*, *e*); 740 (1b) (*k*, *e*); 832 (5) (*k*, *f*, *e*, *c*); 881 (3) (*k*, *e*); 921 (2) (*k*, *e*); 942 (1) (*k*, *e*); 978 (1) (*e*); 1038 (1b) (*k*, *e*); 1238 (1/2) (*k*, *e*); 1286 (1/2) (*k*, *e*); 1451 (5b) (*k*, *e*); 1764 (2b) (*e*); 2814 (1/2) (*q*, *k*); 2883 (4b) (*p*, *k*, *i*); 2942 (5b) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 2972 (5b) (*q*, *k*, *i*, *e*).

13. Essigsaures Butyl $H_3C \cdot CO \cdot OC_4H_9$ (normal) (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 125·2° bis 125·6° (Lit. Kp. 125·1°). Bisherige Beobachtungen: Trumpy (loc. cit.). Morris (loc. cit.). Pl. 63, m. F., $t = 16^2/_3$; Pl. 64, o. F., $t = 11$; *Ugd* im ersten Fall keiner, im zweiten schwach, *Sp* mittel, $n = 52$ (3).

$\Delta\nu = 309$ (2b) (*i*, $\pm e$); 334 (1/2) (*e*); 433 (1) (*k*, *e*); 638 (5) (*k*, *e*, *c*); 811 (1/2) (*k*, *i*, *e*); 842 (3) (*k*, *f*, *e*, *c*); 923 (1b) (*k*, *e*); 953 (0) (*k*, *e*); 1035 (1) (*k*, *e*); 1071 (1) (*k*, *i*, *e*); 1126 (1) (*k*, *e*); 1231 (1/2) (*k*, *e*); 1303 (2) (*k*, *e*); 1366 (1) (*k*, *e*); 1446 (4sb) (*k*, *e*); 1737 (2b) (*e*); 2727 (1b) (*k*); 2879 (5b) (*k*, *i*); 2916 (4b) (*q*, *k*, *e*); 2941 (10b) (*q*, *k*, *e*); 2971 (8b) (*q*, *p*, *k*, *e*).

14. Chloressigsaures Butyl $ClH_2C \cdot CO \cdot OC_4H_9$ (normal). Selbst hergestellt. Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 176·7° (Lit. Kp. 175°). Pl. 77, m. F., $t = 18$; Pl. 78, o. F., $t = 11$; *Ugd* im ersten Fall schwach, im zweiten stark, *Sp* ziemlich schwach, $n = 47$ (1).

$\Delta\nu = 257$ (0) (*e*); 402 ($^1/_2$) (*k*, *e*, *c*); 426 (00) (*k*, *e*); 505 ($^1/_2$) (*e*); 595 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 700 (0) (*k*, *e*); 794 (3b) (*k*, *e*, *c*); 852 (2) (*k*, *e*, *c*); 900 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 967 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1020 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1066 (1) (*k*, *e*); 1125 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1260 (00) (*k*, *e*); 1303 (2) (*k*, *e*); 1454 (3b) (*k*, *e*); 1739 ($^1/_2$b) (*e*); 2876 (3b) (*k*); 2915 (4b) (*q*, *k*, *e*); 2937 (1) (*q*, *k*, *e*); 2966 (6b) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*).

15. Dichloressigsaures Butyl $Cl_2HC \cdot CO \cdot OC_4H_9$ (normal). Selbst hergestellt. Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 193·4° bis 194·6° (Lit. Kp. fehlt). Pl. 79, m. F., $t = 18$; Pl. 80, o. F., $t = 11$; *Ugd* im ersten Fall schwach, im zweiten mittel, *Sp* mittel, $n = 62$ (5).

$\Delta\nu = 151$ (1) (*k*, $\pm e$); 229 (2b) (*f*, *e*, *c*); 322 (2b) ($\pm e$); 428 (2) (*k*, *e*, *c*); 638 (00) (*e*); 723 (0) (*e*); 773 (1) (*k*, *e*, *c*); 820 (2) (*k*, *e*); 854 (2) (*k*, *e*, *c*); 900 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 941 (0) (*k*, *e*); 974 (0) (*k*, *e*); 1005 (0) (*k*, *e*); 1035 (0) (*k*, *e*); 1064 (1) (*k*, *e*); 1126 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1226 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1304 (1) (*k*, *e*); 1389 (0) (*k*, *e*); 1452 (2b) (*k*, *e*); 1751 (1b) (*e*); 2875 (3b) (*k*); 2914 (5b) (*q*, *k*, *e*); 2943 (3b) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2969 (5b) (*q*, *k*, *e*); 3011 (4b) (*q*, *k*).

16. Trichloressigsaures Butyl $Cl_3C \cdot CO \cdot OC_4H_9$ (normal). Selbst hergestellt. Einmalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 203° bis 205° (Lit. Kp. fehlt). Pl. 83, m. F., $t = 14$; Pl. 84, o. F., $t = 8$; *Ugd* im ersten Fall schwach, im zweiten stark, *Sp* mittel, $n = 63$ (1).

$\Delta\nu = 154$ ($^1/_2$) ($\pm e$); 209 ($^1/_2$) ($\pm e$, *c*); 254 ($^1/_2$) (*e*); 289 (2) ($\pm e$); 416 ($^1/_2$) (*k*, *i*, *e*); 438 (10b) (*k*, *i*, *g*, $\pm f$, $\pm e$, $\pm c$); 686 (1) (*k*, *i*, *e*, $+a$); 758 ($^1/_2$) (*k*, *e*, *c*); 834 (3b) (*k*, *e*, *c*); 912 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 943 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1023 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1067 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1123 (0) (*k*, *e*); 1167 (0) (*k*, *e*); 1245 (0) (*k*, *e*); 1304 (1) (*k*, *e*); 1447 (2sb) (*k*, *e*, *f*); 1765 (1b) (*e*); 2876 (3b) (*k*); 2916 (4b) (*q*, *k*, *e*); 2940 (3b) (*q*, *p*, *k*, *e*); 2970 (6b) (*q*, *p*, *k*, *e*).

17. Essigsaures Amyl $H_3C \cdot CO \cdot OC_5H_{11}$ (normal) (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 147·5° bis 149° (Lit. Kp. 148·4°). Pl. 65, m. F., $t = 18$; Pl. 66, o. F., $t = 11$; *Ugd* keiner, *Sp* schwach, $n = 58$ (2).

$\Delta\nu = 225$ ($^1/_2$) (*e*, *c*); 274 (0) ($\pm e$) (?); 297 ($^1/_2$) ($\pm e$) (?); 396 ($^1/_2$) (*k*, *e*, *c*); 442 (00) (*k*, *e*, *c*); 502 ($^1/_2$) (*e*, *c*); 640 (3) (*k*, *e*, *c*); 772 (0) (*k*, *e*, *c*); 833 ($^1/_2$) (*k*, *e*, *c*); 908 (1) (*k*, *e*); 975 (1) (*k*, *e*); 1030 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1078 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1136 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1244 (00) (*k*, *e*); 1306 (2) (*k*, *e*); 1363 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1447 (4b) (*k*, *f*, *e*); 1738 (1b) (*e*); 2872 (6b) (*p*, *o*, *k*); 2901 (4b) (*o*, *k*, *e*); 2940 (10b) (*q*, *p*, *k*, *e*); 2966 (2b) (*q*, *k*); 2974 (5b) (*q*).

18. Chloressigsaures Amyl $ClH_2C \cdot CO \cdot OC_5H_{11}$ (normal) (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem Druck und zweimalige bei vermindertem. Kp. 191·7° bis 193·3°. $Kp._{40}$ 104·0° bis 104·6° (Lit. Kp. 188° bis 191°). Pl. 85, m. F., $t = 14$; Pl. 95, o. F., $t = 6$; *Ugd* im ersten Fall keiner, im zweiten stark, *Sp* schwach, $n = 33$.

$\Delta\nu = 238$ ($^1/_2$) (*e*, *c*); 288 (0) (*e*, *c*); 454 (0) (*k*, *e*); 584 ($^1/_2$) (*e*); 767 (1) (*e*); 785 (2) (*k*, *e*, *c*); 833 (1) (*k*, *e*); 936 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1044 (0) (*e*); 1145 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1172 ($^1/_2$) (*e*); 1310 (0) (*k*, *e*); 1455 (3b) (*k*, *e*); 1744 ($^1/_2$b) (*e*); 2875 (2) (*k*); 2910 (1) (*q*, *p*, *k*, *e*); 2965 (5b) (*q*, *p*, *k*, *e*).

Hier muss bemerkt werden, dass die Substanz nach 14 Stunden Belichtung mit Filter nochmals bei vermindertem Druck destilliert wurde. Trotz der nochmaligen Destillation und der Verkürzung der Belichtungszeit (6 statt 8 Stunden) hat die Aufnahme ohne Filter immer noch starken Untergrund, und zwar ist das Spektrum zwischen dem Bereich $\nu - 23039 - 22000$ fast unbrauchbar.

19. Dichloressigsaures Amyl $Cl_2HC \cdot CO \cdot OC_5H_{11}$. Selbst hergestellt. Einmalige Destillation bei herrschendem Druck, zweimalige bei vermindertem. Kp. 210·6° bis 212·4°. $Kp._{35}$ 119·0° bis 119·4° (Lit. Kp. 198° bis 200°). Pl. 87, m. F., $t = 14$; Pl. 96, o. F., $t = 6$; *Ugd* im ersten Fall schwach, im zweiten ziemlich stark, *Sp* schwach, $n = 44$ (2).

$\Delta\nu = 232$ (1) (*k*, *e*); 339 ($^1/_2$) (*e*); 428 (1 b) (*k*, *e*); 502 (0) (*k*, *e*); 773 (1 b) (*k*, *e*, *c*); 822 (1) (*k*, *e*); 876 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 975 (1) (*k*, *e*); 1035 ($^1/_2$) (*k*, *e*) (?); 1071 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1124 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1164 (0) (*k*, *e*) (?); 1219 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1304 (1) (*k*, *e*); 1433 (1) (*k*); 1452 (2 b) (*k*, *e*); 1756 ($^1/_2$ b) (*e*); 2878 (2 b) (*k*); 2906 (2 b) (*q*, *k*, *e*); 2942 (2) (*q*, *k*); 2966 (3 b) (*q*, *p*, *k*, *e*).

20. Trichloressigsaures Amyl $Cl_3C \cdot CO \cdot OC_5H_{11}$ (normal). Selbst hergestellt. Einmalige Destillation bei herrschendem Druck, zweimalige bei vermindertem. Kp. 220·3° bis 222·3°. $Kp._{36}$ 124·8° bis 125° (Lit. Kp. 210° bis 212°). Pl. 81, m. F., $t = 14$; Pl. 97, o. F., $t = 6$; *Ugd* im ersten Fall keiner, im zweiten stark, *Sp* schwach, $n = 46$ (2).

$\Delta\nu = 199$ (1) ($\pm e$); 292 (3) (*f*, $\pm e$); 436 (8) (*k*, *i*, *g*, *f*, $\pm e$, $\pm c$); 493 (0) (*k*, *e*); 675 (1) (*k*, *e*); 752 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 776 (0) (*k*, *e*); 830 (3) (*k*, *e*, *c*); 890 (1) (*k*, *e*); 918 ($^1/_2$) (*e*); 983 ($^1/_2$) (*e*); 1064 (1) (*e*); 1123 ($^1/_2$) (*e*); 1156 (00) (*e*); 1307 (2) (*k*, *e*); 1451 (3 b) (*e*, *f*); 1769 (1 b) (*e*); 2913 (1 b) (*q*, *k*, *e*); 2935 (1 b) (*q*, *e*); 2963 (3 b) (*q*, *p*, *e*).

Bemerkung: Die beiden letzten Ester, die nach der 14 Stunden-Belichtung mit Filter immer noch ganz farblos waren, wurden bei vermindertem Druck nochmals destilliert und dann erst ohne Filter exponiert. Dabei färbten sie sich nach 6 Stunden Exposition hellgelb (dichloressigsaures Amyl) bzw. gelb (trichloressigsaures Amyl). Es muss besonders bemerkt werden, dass die Siedepunkte in beiden Fällen um über 10° höher gefunden wurden als im LANDOLT-BÖRNSTEIN angegeben ist.

21. Essigsaures Isopropyl $H_3C \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$. Selbst hergestellt. Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 89° bis 92° (Lit. Kp. 88° bis 91°). Pl. 89, m. F., $t = 14$; Pl. 90, o. F., $t = 8$; *Ugd* im ersten Fall keiner, im zweiten schwach, *Sp* mittel, $n = 55$.

$\Delta\nu = 215$ (0) (*e*); 329 (3) (*k*, *i*, *f*, $\pm e$, *c*); 407 (2 b) (*e*, *c*); 445 (1) (*k*, *e*, *c*); 489 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 635 (6) (*k*, *g*, *f*, *e*, *c*); 826 (4) (*k*, *i*, *f*, *e*, *c*); 892 (2) (*k*, *e*); 961 (2) (*k*, *e*); 1018 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1116 (2) (*k*, *e*); 1152 (2) (*k*, *e*); 1183 (2) (*k*, *e*); 1254 (0) (*k*, *e*); 1345 (1 b) (*k*, *e*); 1398 (0) (*k*, *e*); 1454 (4 b) (*k*, *e*); 1734 (1 b) (*e*); 2888 (2 b) (*p*, *k*, *i*); 2943 (6 b) (*q*, *k*, *e*); 2986 (6 b) (*q*, *p*, *k*, *e*).

22. Chloressigsaures Isopropyl $ClH_2C \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$. Selbst hergestellt. Einmalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 150·4° bis 151·6° (Lit. Kp. 149°). Pl. 75, m. F., $t = 18$; Pl. 76, o. F., $t = 11$; *Ugd* im ersten Fall keiner, im zweiten mittel, *Sp* stark, $n = 60$.

$\Delta\nu = 267$ (1) (*e*); 297 (1) ($\pm e$); 335 ($^1/_2$) (*e*); 424 (2 b) (*k*, *e*, $\pm c$); 483 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 588 (2 b) (*k*, *f*, *e*, *c*); 699 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 791 (2 b) (*k*, *e*, *c*); 848 (6) (*k*, *i*, *f*, *e*, *c*); 899 (2) (*k*, *e*); 939 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 968 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1108 (1) (*k*, *f*, *e*); 1152 (1) (*k*, *e*); 1183 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1306 (00) (*k*, *e*); 1351 (2 b) (*k*, *e*); 1414 (1) (*k*, *e*); 1455 (3 b) (*k*, *e*); 1738 ($^1/_2$ b) (*e*); 2878 (2 b) (*k*); 2924 (2 b) (*q*, *k*); 2946 (5 b) (*q*, *k*, *e*); 2965 (2) (*q*, *k*, *e*); 2990 (6 b) (*q*, *p*, *o*, *k*, *e*).

23. Dichloressigsaures Isopropyl $Cl_2HC \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$. Selbst hergestellt. Einmalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 163·8° bis 164·8° (Lit. Kp. fehlt). Pl. 91, m. F., $t = 14$; Pl. 92, o. F., $t = 8$; *Ugd* im ersten Fall schwach, im zweiten ziemlich stark, *Sp* mittel, $n = 65$.

$\Delta\nu = 202$ (2) ($\pm e$, c); 226 (3) (e, c); 286 (1) ($\pm e$); 321 (4) (k, $\pm e$, c); 408 (1) (k, e, c); 425 (3b) (k, f, $\pm e$, c); 477 ($^1/_2$) (k, e); 630 ($^1/_2$) (e, c); 729 (1) (k, e); 780 (1) (k, e, c); 814 (1) (k, e); 852 (4) (k, e, c); 903 (2) (k, e); 967 (0) (k, e); 1105 (2) (k, e); 1151 (1) (k, e); 1176 (1) (e); 1222 ($^1/_2$) (k, e); 1298 ($^1/_2$) (k, e); 1349 (1b) (k, e); 1395 (0) (k, e); 1452 (3b) (k, e); 1749 (1b) (e); 2931 (2b) (q, e); 2946 (2b) (q, k, e); 2988 (4b) (q, p, o, k, e); 3022 (1) (q, k) (?).

24. Trichloressigsaures Isopropyl $Cl_3C \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$. Selbst hergestellt. Einmalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 173·9° bis 174·9° (Lit. Kp. fehlt). Pl. 93, m. F., $t = 14$; Pl. 94, o. F., $t = 8$; *Ugd* im ersten Fall keiner, im zweiten stark, *Sp* mittel, $n = 68$ (2).

$\Delta\nu = 190$ (4) ($\pm e$, c); 219 (4b) ($\pm e$, c); 293 (5) (k, f, $\pm e$); 340 (2) (k, i, $\pm e$, c); 415 (4b) (k, i, $\pm e$, c); 442 (8b) (k, i, f, $\pm e$, $\pm c$, $+a$); 488 ($^1/_2$) (k, e); 689 (1) (k, f, e); 745 (1) (k, e, c); 814 (2) (k, e, c); 836 (1) (k, e); 869 (2) (k, e); 905 (2) (k, e); 1104 (1) (k, e); 1152 ($^1/_2$) (k, e); 1187 ($^1/_2$) (k, e); 1252 ($^1/_2$) (k, e); 1350 (1b) (k, e); 1453 (2b) (k, f, e); 1762 (1b) (e); 2942 (5b) (q, k, e); 2988 (5b) (q, p, k, e).

25. Bromessigsaures Methyl $BrH_2C \cdot CO \cdot OCH_3$ (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei vermindertem Druck. $Kp._{33}$ 63·4° bis 64·4° (Lit. Kp. 144°, Zers.). Pl. 98, m. F., $t = 14$; Pl. 99, o. F., $t = 8$; *Ugd* keiner, *Sp* stark, $n = 49$ (1).

$\Delta\nu = 219$ ($^1/_2$) (e); 283 ($^1/_2$) ($\pm e$); 305 (1) (e); 376 (2) ($\pm e$, c); 488 (0) (e, c); 552 (10b) ($\pm e$, c); 677 (4) (k, f, e); 715 (4) (k, e); 763 ($^1/_2$) (k, e); 854 (1b) (k, e); 886 (2) (k, e); 909 (1) (k, e); 1005 (2b) (k, e); 1110 (00) (k, e); 1162 (0) (k, e); 1190 (0) (k, e); 1222 ($^1/_2$) (k, e); 1287 (1b) (k, e); 1451 (1b) (k, e); 1740 (2b) (e); 2853 (1b) (k); 2959 (10b) (q, p, k, i); 3048 (1) (p, o, k, e).

26. Bromessigsaures Äthyl $BrH_2C \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (Fraenkel-Landau). Einmalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 159° (Lit. Kp. 159°). Pl. 100, m. F., $t = 14$; Pl. 101. o. F., $t = 8$; *Ugd* im ersten Fall keiner, im zweiten mittel, *Sp* mittel, $n = 47$ (2).

$\Delta\nu = 339$ (1) ($\pm e$); 373 (1) (e); 445 (0) (k, $\pm e$, c); 552 (6b) (f, $\pm e$, c); 666 (2) (k, f, e); 712 (1) (k, e); 865 (2b) (k, g, e); 908 ($^1/_2$) (k, e); 952 (0) (e); 1029 (1) (k, e); 1112 (1b) (k, e); 1218 ($^1/_2$) (k, e); 1284 (1b) (k, e); 1396 (1) (k, e); 1453 (2b) (k, e); 1738 (1b) (e); 2876 (1) (p, k); 2936 (4b) (q, k, i); 2979 (8b) (q, p, k); 3051 (1) (p, k).

27. Bromessigsaures Propyl $BrH_2C \cdot CO \cdot OC_3H_7$ (normal). Selbst hergestellt. Einmalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 177·1° bis 177·9° (Lit. Kp. 178°). Pl. 102, m. F., $t = 14$; Pl. 103, o. F., $t = 6$; *Ugd* im ersten Fall schwach, im zweiten stark, *Sp* schwach, im Blau (o. F.) unbrauchbar, $n = 47$ (4).

$\Delta\nu = 265$ ($^1/_2$) (e); 309 ($^1/_2$) (e); 349 ($^1/_2$) (k, $\pm e$, c); 399 ($^1/_2$) (k, e); 474 ($^1/_2$) (k, e, c); 552 (6) ($\pm e$, c); 672 (2) (k, f, e); 712 (1) (k, e); 774 (1) (k, e, c); 844 (0) (e); 876 (1) (k, e); 925 (1) (e); 972 (0) (e); 1041 (1) (e); 1066 (0) (e); 1113 ($^1/_2$) (e); 1212 (0) (e); 1286 (2b) (e); 1454 (2b) (f, c); 1736 (1b) (e); 2912 ($^1/_2$) (q, e); 2939 (2) (q, e); 2971 (3) (q, p, k, e).

Bemerkung: Nach 14 Stunden Belichtung mit Filter war die Substanz noch ganz farblos. Erst nach weiteren 6 Stunden Exposition ohne Filter färbte sich die Substanz gelb.

28. Bromessigsaures Isopropyl $BrH_2C \cdot CO \cdot OCH(CH_3)_2$. Selbst hergestellt. Einmalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 165·2° bis 166·2° (Lit. Kp. 165·5°). Pl. 104, m. F., $t = 14$; Pl. 105, o. F., $t = 6$; *Ugd* im ersten Fall keiner, im zweiten stark, *Sp* schwach, $n = 58$ (2).

$\Delta\nu = 167$ (1b) ($\pm e$, c); 213 (1) ($\pm e$, c); 299 ($^1/_2$) (e); 408 (1b) (k, e, c); 480 ($^1/_2$) (k, e, c); 551 (4b) ($\pm e$, c); 660 (1) (k, e); 718 ($^1/_2$) (k, e); 769 ($^1/_2$) (k, e, c); 832 (2b) (k, e, c); 894 ($^1/_2$b) (k, e); 955 (0b) (k, e); 1032 (00) (k, e); 1110 (2) (k, e); 1173 ($^1/_2$) (e); 1188 ($^1/_2$) (e); 1221 (0) (k, e); 1289 ($^1/_2$) (k, e); 1347 (1) (k, e); 1454 (2b) (k, f, e); 1732 ($^1/_2$b) (e); 2879 (1) (k); 2930 (3b) (q, k, e); 2942 (3b) (q, k); 2986 (4b) (q, p, k, e).

Bemerkung: Nach Angabe im LANDOLT-BÖRNSTEIN ist die Substanz eine gelbliche Flüssigkeit. Aber die im hiesigen Institut dargestellte Substanz war nach einmaliger Destillation ganz farblos. Nach 14 Stunden Belichtung mit Filter war die Substanz noch immer farblos. Erst nach weiteren 6 Stunden Exposition ohne Filter färbte sich die Substanz hellgelb.

29. Bromessigsaures Butyl $BrH_2C \cdot CO \cdot OC_4H_9$ (normal). Selbst hergestellt. Einmalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 193·2° bis 195·6° (Lit. Kp. fehlt). Pl. 106, m. F., $t = 16$; Pl. 107, o. F., $t = 8$; *Ugd* im ersten Fall keiner, im zweiten schwach, *Sp* schwach, $n = 49$ (2).

$\Delta\nu = 311$ ($^1/_2$) (e); 340 (0) (e); 392 ($^1/_2$) (k, e); 501 (0) (k, e); 551 (3) ($\pm e$, c); 668 (2b) (k, e); 711 (1) (k, e); 761 (0) (e); 841 (2) (k, e); 888 ($^1/_2$) (k, e); 939 ($^1/_2$) (k, e); 971 ($^1/_2$) (e); 1020 ($^1/_2$) (k, e); 1065 (2) (k, e); 1124 (1) (k, e); 1299 (1b) (k, e); 1381 (1b) (k); 1450 (2b) (k, e); 1732 (1b) (e); 2875 (3) (p, k, i); 2911 (3b) (q, k, e); 2936 (2) (q, k, i); 2963 (5) (q, k, i, e).

30. Essigsaures Butyl (iso) $H_3C \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 115·9° bis 116·7° (Lit. Kp. 116·3°). Bisherige Beobachtungen: TRUMPY[1]). Pl. 110, m. F., $t = 18$; Pl. 111, o. F., $t = 11$; *Ugd* im ersten Fall keiner, im zweiten schwach, *Sp* stark, $n = 58$ (1).

$\Delta\nu = 281$ (1) (e); 325 (3b) (k, $\pm e$); 411 (2) ($\pm e$, c); 506 (1) (k, e, c); 642 (4) (k, f, $\pm e$, c); 803 (1) (k, e); 830 (4) (k, e, c); 910 (1b) (k, e); 927 (1) (k, e); 954 (3) (k, e); 974 (3) (k, e); 996 ($^1/_2$) (k, e); 1030 ($^1/_2$b) (k, e); 1139 (3) (k, e); 1182 (1) (k, e); 1253 ($^1/_2$b) (k, e); 1302 (2) (k, e); 1342 (2) (k, e); 1458 (10sb) (k, e); 1739 (2b) (e); 2882 (12b) (p, k); 2943 (10b) (q, k, i, e); 2973 (10b) (q, p, o, k, i, e).

31. Essigsaures Butyl (sek) $H_3C \cdot CO \cdot O \cdot CH \begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation in der Kolonne. Kp. 111·6° bis 112·8° (Lit. Kp. 111° bis 113°). Pl. 112, m. F., $t = 18$; Pl. 113, o. F., $t = 11$; *Ugd* schwach, *Sp* mittel, $n = 67$ (2).

$\Delta\nu = 227$ ($^1/_2$) (e); 339 (2b) (k, f, $\pm e$, c); 400 (1) (k, e); 419 ($^1/_2$) (e, c); 455 ($^1/_2$) (k, e); 504 (2) (k, e, c); 634 (5b) (k, i, f, $\pm e$, c); 765 (0) (e, c); 846 (2) (k, i, e, c);

[1]) B. TRUMPY, Kongel. Norske Vidensk. Selsk. Forh. **4**, Nr. 51, 194. 1931 (Säureester).

869 (2) (*k*, *f*, *e*); 955 (1) (*k*, *e*); 985 ($^1/_2$b) (*k*, *e*); 1019 ($^1/_2$b) (*k*, *e*); 1101 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1127 (1) (*k*, *e*); 1155 ($^1/_2$) (*k*, *e*)?; 1180 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1274 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1310 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1352 (1) (*k*, *e*); 1373 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1451 (6sb) (*k*, *e*); 1735 (2b) (*e*); 2888 (4b) (*p*, *k*); 2940 (10sb) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2980 (6b) (*q*, *k*, *i*, *e*).

32. Essigsaures Amyl (iso) $H_3C \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp. 138·8° bis 139·2° (Lit. Kp. 138·5° bis 139°). Bisherige Beobachtungen: DADIEU-KOHLRAUSCH (S.R.E.). Pl. 108, m. F., $t = 18$; Pl. 109, o. F., $t = 11$; *Ugd* keiner, *Sp* stark, $n = 56$ (2).

$\Delta\nu = 259$ ($^1/_2$) (*e*)?; 274 ($^1/_2$) (*e*)?; 330 ($^1/_2$) (*e*); 495 (0) (*k*, *e*); 521 (00) (*k*, *e*, *c*); 644 (4b) (*k*, $\pm e$, $\pm c$); 770 (2) (*k*, *f*, *e*, *c*); 825 (2) (*k*, *e*, *c*); 862 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 910 (2) (*k*, *e*); 958 (2) (*k*, *e*); 1020 (1) (*k*, *e*); 1141 (1) (*k*, *e*); 1176 (1) (*k*, *e*); 1236 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1309 (1) (*k*, *e*); 1340 ($^1/_2$b) (*k*, *e*); 1389 ($^1/_2$b) (*k*, *e*); 1459 (7sb) (*k*, *e*); 1741 (2b) (*e*); 2877 (8b) (*p*, *k*); 2939 (7b) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); 2968 (7b) (*q*, *p*, *k*, *e*).

33. Bromessigsäure $Br \cdot H_2C \cdot CO \cdot OH$ (Fraenkel-Landau). Je einmalige Destillation bei herrschendem und bei vermindertem Druck. Kp. 207·6° bis 208·2° (Lit. Kp. 208°). $Kp._{30}$: 127·2° bis 127·6°. Diese Substanz wurde mit der für Heizung eingerichteten Apparatur, die von KOHLRAUSCH und seinen Mitarbeitern verwendet wird, aufgenommen. Pl. 1144, m. F., $t = 14$; *Ugd* schwach, *Sp* schwach, $n = 23$. Bei der Bestrahlung ohne Filter trat Verfärbung ein.

$\Delta\nu = 165$ (3) ($\pm e$); 370 (2b) ($\pm e$, *c*); 540 (4b) ($\pm e$, *c*); 632 (3b) (*e*, *c*); 722 (4b) (*e*); 760 (0) (*e*); 901 (2b) (*e*); 1039 (00) (*e*)?; 1109 (0) (*e*)?; 1154 (0) (*e*)?; 1211 ($^1/_2$b) (*e*); 1278 (0) (*e*)?; 1392 (1b) (*e*); 1428 (00) (*e*)?; 1676 (0) (*e*); 1714 (00) (*e*); 2974 ($^1/_2$b) (*e*).

Die Unstetigkeit im thermischen und kalorischen Verhalten des Methans bei 20·4° abs. als Phasenumwandlung zweiter Ordnung[1]).

Von
K. Clusius und A. Perlick.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 11. 33.)

Eine kürzlich von EHRENFEST für flüssiges Helium aufgestellte thermodynamische Beziehung, die für Phasenumwandlungen zweiter Ordnung gelten soll, wird auf die Rotationsumwandlung des festen Methans bei 20·40° abs. angewendet. Dazu wird das optische Verhalten im Polarisationsmikroskop beobachtet; ferner wird die Molwärme zwischen 15° und 25° abs. neu ermittelt und die Druckverschiebung der Umwandlungstemperatur gemessen. Es ergibt sich, dass die Methanumwandlung in der Tat die Eigenschaften einer Phasenumwandlung zweiter Ordnung besitzt.

Eine grosse Reihe thermischer Erscheinungen, die sich besonders deutlich im anomalen Verhalten der spezifischen Wärme äussern, finden durch die übliche Fassung des Phasengesetzes keine befriedigende Erklärung. Oft hat man sich damit begnügt, diese Phänomene als von der Reinheit abhängige Verzögerungen zu deuten und gemeint, dass bei Aufhebung der Hemmung ein ganz normales Verhalten des Stoffes folgen würde. Manche Effekte, wie das Auftreten der CURIE-Wärme und die eigenartigen Umlagerungen beim Methan und den Ammonhalogeniden sind erfolgreich durch die Magnetisierungsarbeit bzw. die freie Drehbarkeit im Gitter erklärt worden. Wenn auch diese Bemühungen in energetischer und kinetischer Hinsicht durchaus erfolgreich waren, so stand doch die sehr erwünschte thermodynamische Klassifizierung der verschiedenen Effekte durchaus noch aus. Diese Entwicklung ist erst kürzlich durch EHRENFEST[2]) angebahnt worden, der eine sehr bedeutsame Erweiterung des Phasenbegriffes vornahm, um die merkwürdige Anomalie des flüssigen Heliums bei 2·19° abs.[3]) thermodynamisch zu erfassen.

[1]) Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden vorgetragen auf der Tagung der nordwestdeutschen Chemiedozenten in Köln am 21. 10. 1933. [2]) P. EHRENFEST, Pr. Acad. Amsterdam **36**, 153. 1933. Comm. Leiden Suppl. 75b. Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen erschien eine Notiz von O. HALPERN (J. chem. Physics **1**, 880. 1933), die sich mit der EHRENFESTschen Überlegung beschäftigt, ohne aber Gesichtspunkte zu bringen, die nicht schon in der EHRENFESTschen Abhandlung enthalten wären. [3]) W. H. KEESOM u. K. CLUSIUS, Comm. Leiden 219e. W. H. KEESOM u. A. P. KEESOM, Comm. Leiden 221d. Siehe auch W. H. KEESOM u. WOLFKE, Comm. Leiden 190b.

Prinzipiell kann man das Auftreten einer Phasenumwandlung stets dann behaupten, wenn bei konstant gehaltener Temperatur gewisse Eigenschaften eines Systems springen. Die für gewöhnlich als Phasenumwandlungen aufgefassten Erscheinungen sind dadurch ausgezeichnet, dass bei der Umwandlungstemperatur beim Übergang von einer Phase in die andere die erste Ableitung des thermodynamischen Potentials nach Temperatur und Druck, d. h. die Entropie S und das Volumen v sich unstetig ändern. Diese Phänomene muss man nach EHRENFEST zweckmässig als Phasenumwandlungen erster Ordnung bezeichnen. Bekanntlich werden dabei die Entropie- und Volumenänderung mit der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur durch die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Beziehung verknüpft:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta v}. \qquad 1$$

Die Phasenumwandlungen zweiter Ordnung sind ganz entsprechend gekennzeichnet: Die zweiten Ableitungen des thermodynamischen Potentials nach Temperatur und Druck ändern sich unstetig, während Entropie und Volumen beider Phasenzustände gleich bleiben. Demnach machen bei der Unstetigkeitstemperatur zwangsläufig die spezifische Wärme, der Ausdehnungskoeffizient und der Kompressibilitätskoeffizient einen Sprung. In analoger Weise wie bei der Phasenumwandlung erster Ordnung existieren zwischen der Druckabhängigkeit der Singularitätstemperatur und der Änderung der genannten Grössen eindeutige, und zwar zwei unabhängige thermodynamische Beziehungen:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_p}{T\,\Delta \frac{\partial v}{\partial T}} = -\frac{\Delta \frac{\partial v}{\partial T}}{\Delta \frac{\partial v}{\partial p}}. \qquad 2$$

Das auffälligste Merkmal für die Phasenumwandlung zweiter Ordnung ist der diskontinuierliche Verlauf der spezifischen Wärme. Ein solches Verhalten ist ausser beim Helium auch bei festem Jodwasserstoff[1]), Bromwasserstoff[2]), Phosphorwasserstoff[3]), den Ammoniumhalogeniden[4]) und dem Methan[5]) beobachtet worden. Die spezi-

[1]) A. EUCKEN und C. KARWAT, Z. physikal. Ch. **112**, 467. 1924. W. F. GIAUQUE und R. WIEBE, J. Am. chem. Soc. **51**, 1441. 1929. [2]) A. EUCKEN und C. KARWAT, loc. cit. W. F. GIAUQUE und R. WIEBE, J. Am. chem. Soc. **50**, 2193. 1928. [3]) K. CLUSIUS, Z. Elektrochem. **39**, 598. 1933. [4]) F. SIMON, Ann. Physik (4) **68**, 241. 1922. F. SIMON, CL. v. SIMSON und M. RUHEMANN, Z. physikal. Ch. **129**, 339. 1927. [5]) K. CLUSIUS, Z. physikal. Ch. (B)**3**, 41. 1929.

fische Wärme steigt nach hohen Temperaturen zu langsam und dann immer schneller an, erreicht bei einer bestimmten Temperatur einen sehr hohen Betrag und fällt abrupt auf normale Werte. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es sich in allen diesen Fällen um Umwandlungen zweiter Ordnung handelt[1]).

Auf einen möglichen Zusammenhang der Phasenübergänge zweiter Ordnung mit der Supraleitung hat EHRENFEST ebenfalls hingewiesen. Betrachtet man das Verhalten der Atomwärme des Zinns am Sprungpunkt, wo sie eine diskontinuierliche Abnahme um $2{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$ cal erfährt[2]), so rückt ein solcher Zusammenhang durchaus in den Bereich der Möglichkeit. Wenn man ausserdem beachtet, dass durch allseitigen Druck der Sprungpunkt dieses Elementes nach tieferen Temperaturen verlagert wird[3]), wobei sich für $\frac{dp}{dT}$ ein Wert von etwa $4{\cdot}5 \cdot 10^4$ kg/cm^2 ergibt, so sollte man nach Gleichung (2) erwarten, dass der Ausdehnungskoeffizient sich am Sprungpunkt um $3{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$/Grad ändert. Allerdings wird dabei ein isotropes Verhalten des Metalles vorausgesetzt, das streng genommen sicher nicht zutrifft. Die eigentümlichen Hysteresiskurven bei der magnetischen Beeinflussung des Sprungpunktes[4]) stehen übrigens in auffälliger Parallele mit der Abhängigkeit, die das Molvolumen des Methans und des Ammonchlorids zeigen, wenn man sie mit fallender oder steigender Temperatur untersucht.

Obgleich nun KEESOM[5]) und EHRENFEST zeigten, dass die für Phasenumwandlungen zweiter Art gültige Gleichung (2) beim Helium

[1]) Einiges spricht übrigens für die Auffassung, dass bei den Übergängen, die die flüssigen Kristalle zeigen, Phasenumwandlungen zweiter Art eine Rolle spielen könnten. Ob sich auch die CURIE-Punkte der Ferromagnetika als Phasenumwandlungen zweiter Ordnung einreihen lassen, erscheint jedoch zweifelhaft. Zieht man zur Beurteilung dieses Falles die Messungen der wahren spezifischen Wärme des Nickels und Eisens von KLINKHARDT (Ann. Physik **84**, 167. 1927) heran, so erhält man den Eindruck, dass es sich hier um eine Phasenumwandlung dritter Ordnung handelt, bei der also die Werte von $\frac{dC_p}{dT}$ springen, während C_p am Curiepunkt für beide Zustände denselben Wert besitzt. [2]) W. H. KEESOM und J. A. KOK, Comm. Leiden 221e. [3]) G. J. SIZOO und H. K. ONNES, Comm. Leiden 180b. [4]) Gerade Zinn zeigt diesen Effekt besonders schön. Siehe W. J. DE HAAS und J. VOOGD, Comm. Leiden 191d und 212c. W. MEISSNER (Helv. phys. Acta **6**, 416. 1933) konnte sogar das Auftreten eines Hysteresiseffektes unter dem Eigenfeld des den Zinndraht durchfliessenden Stromes nachweisen. [5]) W. H. KEESOM, Pr. Acad. Amsterdam **36**, 147. 1933. Comm. Leiden Suppl. 75a.

anscheinend zutreffend ist, hielten wir die Bearbeitung eines weiteren Beispieles zwecks Prüfung der Gleichung (2) nicht für überflüssig. Wir wählten als Versuchssubstanz Methan, das für eine derartige Untersuchung aus verschiedenen Gründen besonders geeignet erscheint. Ausser der Beobachtung des festen Methans im Polarisationsmikroskop und einer exakten Bestimmung der spezifischen Wärme wurde die Druckverschiebung des Umwandlungspunktes ermittelt. Aus diesen Daten konnte dann der Sprung $\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)$ des Ausdehnungskoeffizienten berechnet und mit demjenigen Wert verglichen werden, der sich aus Messungen von HEUSE[1]) ableiten lässt. Wir halten nach unseren Ergebnissen die Natur der Umwandlung des Methans als die einer Phasenumwandlung zweiter Ordnung für sichergestellt.

Apparatur.

Das benutzte Methan wurde aus Aluminiumcarbid und Wasser[2]) entwickelt und durch fraktionierte Destillation sorgfältigst gereinigt.

Die optische Untersuchung wurde in der gleichen Anordnung wie beim Monosilan[3]) in einer 0·1 mm weiten Quarzküvette vorgenommen. Um auch das Verhalten einer dickeren Schicht zu studieren, konnte durch geeignete Abkühlung in einem dünnen Glasrohr vom elliptischen Querschnitt ein klarer Methankristall von 3 mm Dicke erzeugt und beobachtet werden.

Der genaue Verlauf der spezifischen Wärme des Methans wurde mit der bei uns üblichen Anordnung in einem Vakuumcalorimeter aus Gold unter Verwendung eines Bleiwiderstandsthermometers festgelegt.

In derselben Apparatur waren die Druckversuche jedoch nicht durchführbar. Aus dem Verlauf der Volumenkurve und den bisher vorliegenden Messungen der spezifischen Wärme des Methans liess sich abschätzen, dass das Umwandlungsmaximum durch einen Druck von etwa 200 Atm. um 1° nach höheren Temperaturen verlagert wird. Die zur Untersuchung benutzte Anordnung konnte daher auf einen niedrigen Druckbereich beschränkt bleiben, da bei 20° abs. die erwartete Temperaturänderung unter geeigneten Vorsichtsmassnahmen leicht auf 1 % genau messbar ist. Es lag dann nahe, einfach flüssigen

[1]) W. HEUSE, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 282. 1930. [2]) Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1119. 1921. [3]) Z. physikal. Ch. (B) **23**, 213. 1933.

Wasserstoff als drucküberträgende Substanz zu verwenden; wesentlich höhere Drucke hätten sich nur mit Helium erreichen lassen, da der Schmelzpunkt des Wasserstoffes bei 200 Atm. bereits bei 19·5° abs. liegt.

Die Lage des Umwandlungsmaximums kann am besten durch eine thermische Messung gefunden werden. Auf einer Abkühlungs- bzw. Erwärmungskurve macht sich eine Phasenumwandlung erster Ordnung durch einen Haltepunkt bemerkbar, da bei einer bestimmten Temperatur die Umwandlungswärme frei bzw. gebunden wird. Ein solcher Haltepunkt ist bei einer Phasenumwandlung zweiter Ordnung unmöglich, da keine eigentliche Umwandlungswärme existiert. Dagegen muss hier der Umstand, dass die spezifische Wärme eine Spitze durchläuft, im Auftreten eines deutlich ausgebildeten Wendeknickes seinen Ausdruck finden.

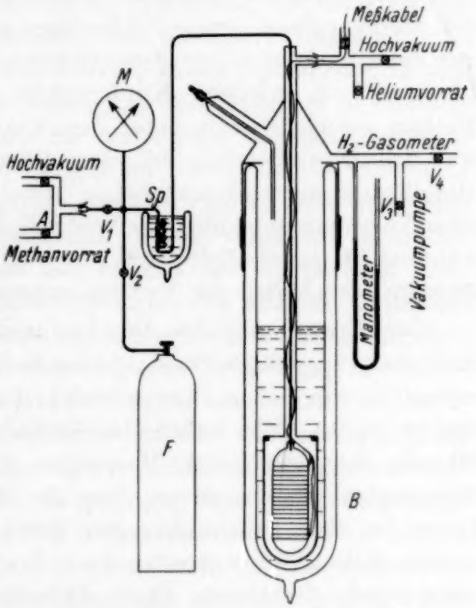

Fig. 1. Schema der Druckapparatur.

Die wichtigsten Teile der nach diesen Gesichtspunkten entwickelten Druckapparatur sind auf Fig. 1 dargestellt. Das Methan wurde aus einem Vorratskolben durch den Hahn A und das Ventil V_1 bei geschlossenem Ventil V_2 in eine 10 cm³ fassende Stahlbombe B kondensiert. Die Bombe selbst hing in einem evakuierbaren Messinggefäss, das durch Eis, flüssige Luft oder flüssigen Wasserstoff abgekühlt werden konnte, wobei der Temperaturausgleich zwischen Bad und Gefäss durch etwas Helium besorgt wurde. Um den Inhalt der Bombe unter Druck zu setzen, wurde V_1 geschlossen und durch V_2 aus der Vorratsflasche F reiner Wasserstoff eingelassen, dessen Druck an einem Präzisionsmanometer M[1]) auf 0·1 Atm. genau abgelesen

[1]) Ein Doppelfedermanometer von Schäffer & Budenberg.

werden konnte. Das nicht vom festen Methan eingenommene Gefässvolumen und ein Teil der Zuleitung füllten sich dabei mit flüssigem Wasserstoff. Alle druckführenden Rohre der Apparatur bestanden aus Kupfer; nur zur Verbindung der Stahlbombe mit den äusseren Apparateteilen wurde der schlechteren Wärmeleitung halber eine feine Stahlkapillare von 1·2 mm äusserem und 0·5 mm innerem Durchmesser verwendet. Der benutzte Wasserstoff entstammte der Verflüssigungsanlage des Instituts und war so rein, dass keine Verstopfung der Stahlkapillare eintrat. Allerdings gebrauchten wir die Vorsicht, zur Beseitigung etwaiger Feuchtigkeits- und Ölspuren noch eine mit flüssiger Luft gekühlte Kupferspirale *Sp* einzuschalten. Um das Methan genügend weit unter den Umwandlungspunkt abzukühlen, war das DEWAR-Gefäss mit dem flüssigen Wasserstoff durch eine Metallhaube mit Gummidichtung verschlossen. Es konnte dann mit einer Vakuumpumpe über das Ventil V_3 in Verbindung gesetzt werden, während für gewöhnlich der Wasserstoff durch das Ventil V_4 zu dem grossen Gasbehälter der Verflüssigungsanlage zurückströmte.

Zur Erwärmung des Druckgefässes war ein Heizdraht aus Konstantan aufgewickelt. Ausserdem trug es auf der Oberfläche einen 0·05 mm dicken Platindraht, der als Widerstandsthermometer diente. Wir haben das Verhalten dieses Drahtes vor Ausführung der eigentlichen Messungen genau untersucht. Vor allem überzeugten wir uns davon, dass die Widerstandserhöhung, die der Draht bei den Druckmessungen durch die Dehnung des Gefässes erfuhr, vollständig reversibel war. Durch eine besondere Versuchsreihe wurde die Grösse dieses Dehnungseffektes genau festgestellt und gefunden, dass durch einen Druck von 175 Atm. bei 20·4° abs. eine Temperaturerhöhung von 0·032° vorgetäuscht wurde. Da die Dehnungsbeeinflussung praktisch linearen Charakter hatte, konnte eine entsprechende Korrektur an den Ergebnissen ohne weiteres angebracht werden.

Die endgültigen Messungen wurden erst vorgenommen, als eine Änderung des Eispunktwiderstandes nach mehrfacher Abkühlung bis 15° abs. nicht mehr stattfand. Die Temperaturen wurden dann mit Hilfe des Eispunktwiderstandes (125·70 Ω), des Widerstandes bei 83·81° abs. (27·77$_4$) Ω, des Widerstandes bei 20·396° abs.[1]) (1·350 Ω)

[1]) Bei flüssiger Luft bzw. flüssigem Wasserstoff wurden die Eichtemperaturen mit dem O_2- bzw. H_2-Tensionsthermometer ermittelt.

und einer von HENNING[1]) angegebenen Korrekturformel auf die Widerstandstabelle von ONNES und TUYN[2]) für den Draht *Pt*—23′—1915 bezogen. Die Benutzung dieser nur genähert gültigen Umrechnung ist in unserem Falle ganz unbedenklich, da uns lediglich Temperaturen interessierten, die in unmittelbarer Nähe des Wasserstoffeichpunktes lagen.

Zur Feststellung der Umwandlungsspitze erwiesen sich Erwärmungskurven als weit geeigneter als Abkühlungskurven. Einmal lag der Thermometerdraht während der Abkühlung in einem Temperaturgefälle und zeigte infolgedessen eine niedrigere Temperatur an als dem Gefässinhalt tatsächlich zukam; ausserdem verstopfte sich bei hohen Drucken bei der Abkühlung die Stahlkapillare regelmässig mit festem Wasserstoff, sobald die zugehörige Schmelztemperatur erreicht war, so dass dann über den im Stahlgefäss herrschenden Druck nichts Genaueres ausgesagt werden konnte. Wir arbeiteten daher so, dass wir einen bestimmten Druck vorgaben, dann den flüssigen Wasserstoff absaugten und endlich den thermischen Kontakt mit der Umgebung durch Wegpumpen des Heliums aufhoben. Dann wurde die Pumpe abgestellt und das DEWAR-Gefäss mit dem Gasometer verbunden, so dass eine langsame Erwärmung des Bades von oben her eintrat. Nach einigen Minuten zeigte dann ein ruckweises Fallen des Hochdruckmanometers an, dass die Verstopfung der Kapillare beseitigt war. Jetzt konnte zur Aufnahme der Erwärmungskurve geschritten werden, was so geschah, dass durch elektrische Heizung dem Stahlgefäss genau alle 2 Minuten 0·422 cal ± 1 % binnen 6 Sekunden zugeführt und die sich einstellende Endtemperatur unmittelbar vor der nächsten Energiezufuhr ermittelt wurde. Man konnte dann sicher sein, dass die Temperatur der Oberfläche mit der des Inhaltes praktisch übereinstimmte. Gleichzeitig wurde dauernd der Gang des Hochdruckmanometers verfolgt, das einen ganz regelmässigen Anstieg um etwa 2 % des gerade verwendeten Absolutdruckes aufwies. Durch die Ausdehnung des im Stahlgefäss befindlichen flüssigen Wasserstoffes trat bei jeder Aufheizung etwas Flüssigkeit durch die Kapillare aus, so dass der Gesamtdruck zunahm. Nachträglich konnte man dann den zur Temperatur des Wendeknickes gehörigen Druckwert diesen Beobachtungen mit grosser Genauigkeit entnehmen.

[1]) HENNING, Naturw. **16**, 617. 1928. [2]) ONNES und TUYN, Comm. Leiden Suppl.-Bd. **58**, 1926.

Ergebnisse und Diskussion.

a) Optisches Verhalten.

Die 0·1 mm dicke Schicht festen Methans in der Quarzküvette erwies sich zwischen Schmelzpunkt und 15° abs. als isotrop. Ein 3 mm dicker, völlig durchsichtiger Methankristall zeigte jedoch mit zunehmender Abkühlung eine immer stärkere Doppelbrechung, die zwischen 20·5° und 16° abs. noch etwas anstieg. Beim Erwärmen gingen diese Erscheinungen wieder in umgekehrter Reihenfolge zurück, und noch vor dem Schmelzen war der Kristall ganz isotrop. Es musste sich demnach um Spannungsdoppelbrechung handeln. Irgendwelche Anzeichen einer Umkristallisation konnten bei 20·4° nicht festgestellt werden. WAHL[1]) hat angegeben, dass Methan unterhalb des Schmelzpunktes isotrop, bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes aber doppelbrechend wäre. Vielleicht ist er durch einige Flitter festen Wasserstoffes getäuscht worden, die sich beim Abpumpen an seine Küvette setzten. Fester Wasserstoff ist nämlich hexagonal und somit doppelbrechend, während WAHL ihn noch für regulär ansah[2]). Zu der Ansicht, dass bei der Umwandlung keine Gitteränderung eintritt, ist übrigens auch HEUSE einerseits auf Grund der erwähnten Dichtemessungen und MOOY[3]) andererseits durch eine röntgenographische Studie, die eine kubische Struktur ergab, geführt worden. Insgesamt sprechen alle optischen Ergebnisse gegen eine Phasenumwandlung erster und für eine zweiter (oder höherer) Ordnung.

b) Spezifische Wärme.

Ehe wir den Verlauf der spezifischen Wärme im Diskontinuitätsgebiet genau festlegten, überzeugten wir uns, dass bei 20·40° eine merkliche Umwandlungswärme wirklich nicht auftrat. Zu diesem Zwecke wurden dem Calorimeter sehr kleine Energiemengen zugeführt und die damit verbundenen Temperaturänderungen beobachtet. Wir konnten einwandfrei feststellen, dass jede Energiezufuhr stets von einer Temperaturerhöhung begleitet war; diese war zwar in unmittelbarer Nähe der Spitze sehr geringfügig aber stets endlich. Eine eigentliche Umwandlungswärme fehlt also in der Tat.

Unsere Ergebnisse aus zwei voneinander unabhängigen Messreihen sind in Fig. 2 dargestellt, die die Molwärme als Funktion der absoluten Temperatur wiedergibt[4]). Bei 16·5° beträgt die Molwärme

[1]) W. WAHL, Pr. Roy. Soc. (A) **89**, 18. 1914. [2]) W. WAHL, Z. physikal. Ch. **84**, 101. 1913. [3]) H. H. MOOY, Comm. Leiden 213d. [4]) Die numerischen Er-

erst 3·3 cal und steigt dann zunächst langsam und später immer schneller zu sehr hohen Werten an. Der grösste von uns beobachtete Wert bei 20·35° ist 71·6 cal. Darauf fällt die spezifische Wärme abrupt auf 12·0 cal bei 20·5° ab, erreicht bei 21·2° wieder normale Beträge und steigt dann in der üblichen Weise weiter an. Wir haben die Vorsicht gebraucht, so kleine Temperaturerhöhungen zu wählen, wie es sich mit der erstrebten Genauigkeit nur irgend vereinbaren liess.

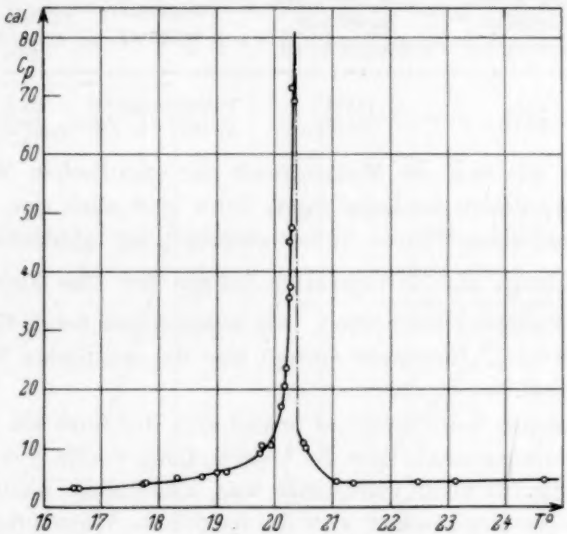

Fig. 2. Verlauf der spezifischen Wärme C_p des festen Methans bei 20·4° abs.

In der Nähe der Spitze betrugen die Temperaturerhöhungen nur 0·025° bis 0·030°. Trotzdem ist es einleuchtend, dass der gefundene Höchstwert notwendigerweise nur eine untere Grenze darstellen kann. Aus verschiedenen Anzeichen mussten wir jedoch schliessen, dass der Maximalwert bei 81 cal und nicht höher liegt.

Einmal verrät eine in grossem Massstab ausgeführte graphische Darstellung, dass $\frac{dC_p}{dT}$ oberhalb von 30 cal konstant und endlich bleibt, dass also ein definierter Endwert auf diesem Ast der Kurve erreicht werden muss. Ausserdem haben wir zweimal über die gesamte Spitze hinweggemessen und den so erhaltenen Wert für den Wärmeinhalt

gebnisse der neuen C_p-Messungen stehen mit den früher erhaltenen Daten (loc. cit., S. 314, Fussnote 5) in guter Übereinstimmung; auf eine Wiedergabe des neuen Zahlenmaterials wurde daher hier verzichtet.

mit dem aus der spezifischen Wärmekurve durch graphische Integration folgenden verglichen. Da eine Umwandlungswärme fehlt, müssen der berechnete und der beobachtete Integralwert innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen, wenn die bis 81 cal führende Extrapolation zutreffend ist. Wir erhielten in Übereinstimmung mit der Erwartung folgendes Ergebnis:

Messung	Dem Calorimeter zugeführte Energie in cal	Dem Goldgefäß zugeführte Energie in cal	Temperaturintervall	Wärmeinhalt des CH_4 pro Mol in cal	
				gef.	ber.
1	7·444	0·471	19·232 — 21·056	$22{\cdot}7_6$	22·9
2	7·295	0·478	19·420 — 21·228	$22{\cdot}2_4$	22·3

Ebenso wie sich der Maximalwert der spezifischen Wärme nur durch Extrapolation festlegen lässt, kann man auch den Wert, auf den die spezifische Wärme hinunterspringt, nur genähert angeben. Indessen bedingt die Extrapolation infolge der hier kleineren $\frac{dC_p}{dT}$ Werte eine kleinere Unsicherheit. Als wahrscheinlichsten Wert finden wir dann 13·0 cal. Insgesamt springt also die spezifische Wärme um 81 — 13 = 68 cal.

Der gesamte Kurvenverlauf erwies sich durchaus als gut reproduzierbar, vorausgesetzt, dass die Umwandlung durch Abkühlung bis unter 16° abs. wirklich vollständig war, andernfalls blieb zwar die Lage der Spitze unverändert, aber die spezifische Wärme fiel erheblich zu klein aus. So wurde bei rascher Abkühlung bis 19° abs. nur ein Höchstwert von 41 cal beobachtet. Die Umwandlung unterliegt also Verzögerungserscheinungen, deren Vorhandensein sich auch an den Heuseschen Volumenmessungen nachweisen lässt, worauf wir später noch eingehen wollen.

c) *p-T*-Kurve der Umwandlung.

Eine typische Erwärmungskurve, wie sie sich bei den Druckversuchen ergab, zeigt Fig. 3. Dort ist als Abszisse die Beobachtungszeit und als Ordinate der unteren Kurve die Temperatur des Stahlgefässes und als die der oberen Kurve der sich einstellende Druck aufgetragen. Die Lage des Wendeknickes, die der Umwandlungsspitze entspricht, ist durch einen Pfeil kenntlich gemacht. Die eigentümliche Kurvenform kommt so zustande, dass die spezifische Wärme, wenn man sich der Spitze nähert, dauernd ansteigt; infolgedessen nimmt die Neigung der Erwärmungskurve zunächst noch ab. Hat aber die

spezifische Wärme die Spitze durchlaufen, so ändert sich die Neigung diskontinuierlich und nimmt plötzlich stark zu. Die Form der hier gefundenen Erwärmungskurven stimmt qualitativ mit der der früher beim Helium gefundenen Abkühlungskurve[1]) bis in alle Einzelheiten überein. Schon daraus geht die Wesensgleichheit des zugrunde liegenden calorischen Verhaltens beider Substanzen zwingend hervor.

Um die Druckverschiebung der Spitze zu erhalten, haben wir bei sechs verschiedenen Drucken Erwärmungskurven aufgenommen, welche die in der Fig. 4 als Kreise angegebenen Umwandlungs-

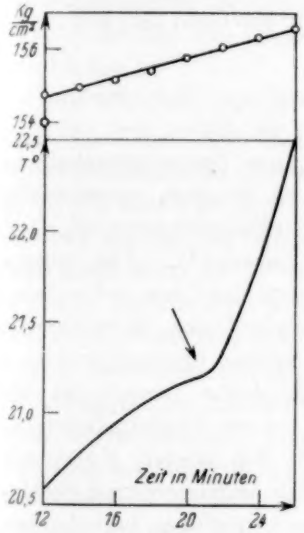

Fig. 3. Erwärmungskurve bei 155 kg/cm².

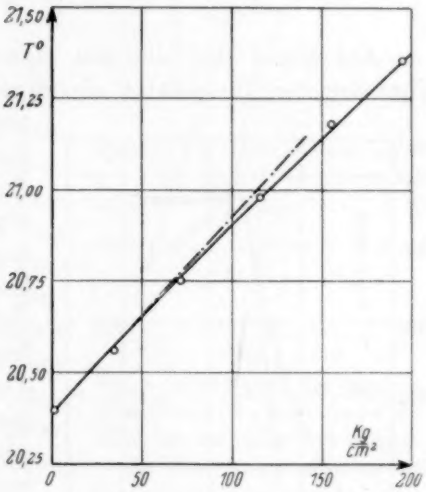

Fig. 4. Druckverschiebung der Umwandlungsspitze des Methans.

temperaturen lieferten. Die gefundene Umwandlungskurve krümmt sich bei hohen p-Werten nach der Druckachse hin. Unsere Ergebnisse können mit einer Genauigkeit von 0·01° durch die Interpolationsformel von Tammann

$$T = 20{\cdot}39 + 5{\cdot}34 \cdot 10^{-3}\, p - 2{\cdot}02 \cdot 10^{-6}\, p^2$$

dargestellt werden. Für den im folgenden hauptsächlich interessierenden Wert von $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{p=0}$ liefert diese Beziehung 187 $\frac{\text{kg}}{\text{Grad} \cdot \text{cm}^2}$; die entsprechende Tangente ist strichpunktiert eingezeichnet.

[1]) W. H. Keesom und K. Clusius, Comm. Leiden 216b. Fig. 1 und 2.

Für die genaue Lage der Unstetigkeitstemperatur ergaben die Messungen mit dem Bleithermometer im Goldgefäss 20·40° abs.; in dem Stahlgefäss fanden wir mit dem Platinthermometer den praktisch identischen Wert 20·39° abs.

Aus den erhaltenen Daten lässt sich nun nach Gleichung (2) die Volumenänderung berechnen. Die Druckwerte müssen durch Division mit 1·033 auf thermodynamische Atmosphären, die spezifischen Wärmen durch Multiplikation mit 41·3 auf Kubikzentimeteratmosphären umgerechnet werden. Dann ergibt sich folgendes:

$$\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) = \frac{\Delta C_p}{T \cdot \frac{dp}{dT}} = \frac{68 \cdot 41{\cdot}3 \cdot 1{\cdot}033}{20{\cdot}4 \cdot 187} = 0{\cdot}762\ \text{cm}^3 \text{ pro Grad und Mol.}$$

Auf Fig. 5 sind die von Heuse gefundenen Molvolumina als Funktion der Temperatur eingetragen; um die Daten mit der von uns benutzten Temperaturskala in Einklang zu bringen, mussten die Heuseschen Temperaturen um 0·05° erniedrigt werden[1]). Die ausgezogene Kurve stellt den wahrscheinlichsten Verlauf des Molvolumens dar. Die nahezu horizontal verlaufende gestrichelte Gerade ist als Tangente bei der Unstetigkeitstemperatur an den oberen Kurvenast gezogen. Die andere gestrichelte Gerade ist nach dem eben berechneten Sprung für die Neigungsänderung gezeichnet.

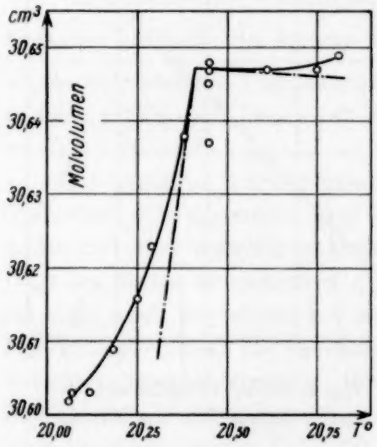

Fig. 5. Verlauf des Molvolumens des Methans nach Heuse und Prüfung der Ehrenfestschen Gleichung.

Man sieht nun in der Tat, dass diese zweite Gerade sehr wohl als Tangente an den unteren Kurvenast gelten kann. Bei der Beurteilung der Übereinstimmung muss man sich vergegenwärtigen, dass die gesamte Volumenänderung zwischen 20° und 21° abs. nur 1·5‰ beträgt. Ausserdem machen sich bei den Heuseschen Beobachtungen

[1]) Dies folgt daraus, dass Heuse den Siedepunkt des Wasserstoffes zu 20·43° abs. ansetzt, während die entsprechenden Werte der holländischen Beobachter zu der Zeit, als die von uns benutzte Tabelle aufgestellt wurde, zwischen 20·35° und 20·39° abs. liegen. Siehe J. Palacios und H. K. Onnes, Comm. Leiden 156b.

Verzögerungserscheinungen deutlich bemerkbar, wie aus einer anderen Messreihe hervorgeht. Einige Punkte dieser Messreihe sind in Fig. 6 wiedergegeben; beim Abwärtsmessen wurden grössere Molvolumina gefunden als in der umgekehrten Richtung. Dieser Befund stimmt mit den Beobachtungen von SMITS[1]) überein, der beim Ammonchlorid ein ganz entsprechendes Verhalten feststellte. Es mag wünschenswert sein, die Volumenkurve des Methans nochmals genauer zu untersuchen; wir sind jedoch der Ansicht, dass schon durch die jetzt vorliegenden Messungen die hier behandelte Frage, ob eine Umwandlung zweiter Ordnung vorliegt, eindeutig im bejahenden Sinne entschieden ist[2]).

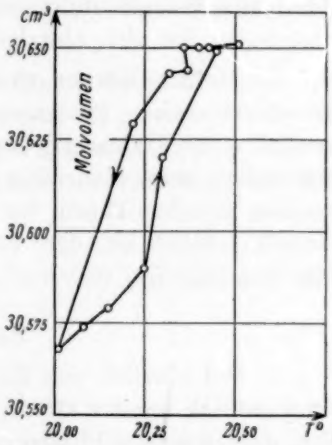

Fig. 6. Molvolumen des Methans nach HEUSE; der linke Ast ist mit fallender, der rechte mit steigender Temperatur gemessen.

Der Unterschied der beiden Zustände des festen Methans besteht wahrscheinlich darin, dass oberhalb 20·4° abs. die CH_4-Moleküle im Gitter frei rotieren, während sie dies bei tieferen Temperaturen nicht tun. Dicht unterhalb von 20·4° abs. besteht eine statistische Verteilung zwischen rotierenden und pendelnden Molekülen, die aber nicht durch ein mechanisches Ausleseverfahren getrennt werden können. Trotz der beiden verschiedenen Molekülzustände ist daher die Substanz wegen der räumlichen

[1]) A. SMITS und C. H. MACGILLAVRY, Z. physikal. Ch. (A) **166**, 97. 1933.

[2]) Es ist übrigens nicht möglich, die Umwandlung als eine Art „unscharfe" oder „verschmierte" gewöhnliche Phasenänderung zu behandeln, indem man die über die normale spezifische Wärme hinausgehende Wärmetönung als Umwandlungswärme und die Differenz der Molvolumina vor und nach der Umwandlung als Volumendifferenz einsetzt. Veranschlagt man Δv vorsichtig zu maximal 0·1 cm³ und nimmt man für Q den früher (CLUSIUS, loc. cit.) gefundenen Betrag von 18·1 cal für die Umwandlungswärme hinzu, so folgt für $\frac{dp}{dT}$ ein Wert von etwa 380 kg/cm² Grad gegen den tatsächlichen von 187 kg/cm² Grad. Auch beim flüssigen Helium ist diese Art der Berechnung unzulässig. — Man überzeugt sich leicht, dass das Experiment bei He und CH_4 das richtige Vorzeichen für die EHRENFESTsche Beziehung liefert. In beiden Fällen springt mit steigendem T C_p auf kleinere Werte; $\frac{dp}{dT}$ ist beim He negativ, bei CH_4 positiv; das Molvolumen hat bei He ein Minimum, bei CH_4 ein Maximum.

Homogenität als eine Phase anzusprechen. Jede Energiezufuhr wird wesentlich zur Vermehrung der Rotationsenergie verbraucht, während das Gitter eine gewisse Weitung erfährt. Sind die Rotatoren voll erregt, was wegen ihrer Kopplung untereinander in einem sehr kleinen Temperaturintervall erfolgt[1]), so dient die zugeführte Wärmemenge plötzlich wieder nach einem ganz anderen Gesetz wesentlich zur Anregung der Schwingungsenergie: d. h. die spezifische Wärme macht einen Sprung. Die Diskontinuität kommt demnach so zustande, dass durch eine Energiezufuhr zwei verschiedene Vorgänge bewirkt werden, von denen der eine plötzlich abbricht.

Im festen Körper sind auch Verhältnisse denkbar und bekannt, wo eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung mit einer solchen erster Ordnung gekoppelt ist. Die energetischen Bedingungen sind schon beim Monosilan derart, dass in dem bei tiefen Temperaturen stabilen Gitter bis zu einem gewissen Grade freie Drehbarkeit möglich ist, dass aber eine Umkristallisation einsetzt, sowie alle Moleküle frei rotieren[2]).

Zusammenfassung

1. Der kürzlich von Ehrenfest abgeleitete Begriff der Phasenumwandlung zweiter Ordnung wird besprochen. Es ist wahrscheinlich, dass derartige Phasenumwandlungen ausser bei flüssigem Helium bei manchen festen Gasen und den Ammoniumsalzen vorkommen. Ferner zeigt das Zinn beim Eintritt der Supraleitung Eigenschaftsänderungen, die vielleicht auf diesem Wege zu erklären sind. Die Umwandlung des Methans bei 20·4° abs. wurde zur Prüfung einer von Ehrenfest aufgestellten Beziehung genauer untersucht.

2. Dünne Schichten (0·1 mm) von festem Methan sind optisch isotrop, auch unter 20·4° abs. Klare Methankristalle von 3 mm Dicke werden bei der Abkühlung mit flüssigem Wasserstoff spannungsdoppelbrechend. Bei weiterer Temperatursenkung bis 15° abs. nimmt diese Doppelbrechung noch etwas zu, ohne dass eine Umkristallisation erkennbar wäre.

3. Die spezifische Wärme des festen Methans wurde zwischen 15° und 25° abs. neu bestimmt; es ergab sich dabei, dass bei der Umwandlung keine Wärmetönung frei wird, dass aber die Molwärme von 81 auf 13 cal springt.

[1]) K. Clusius, Z. physikal. Ch. (B) **23**, 213. 1933.

4. Die Druckabhängigkeit dieser Diskontinuitätstemperatur wurde bis 195 kg/cm² verfolgt.

5. Aus den beobachteten Daten liess sich $\Delta\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)$ für festes Methan nach der EHRENFESTschen Beziehung zu 0·762 cm³ pro Grad und Mol errechnen. Da dieser Wert mit Messungen von HEUSE für Temperaturabhängigkeit des Molvolumens gut übereinstimmt, ist sichergestellt, dass die Umwandlung des Methans im Zusammenhang mit den übrigen beobachteten Eigenschaften eine Phasenumwandlung zweiter Ordnung ist.

Herrn Prof. Dr. A. EUCKEN sind wir für die Möglichkeit, die hier mitgeteilten Ergebnisse öfter zu diskutieren, zu grossem Dank verpflichtet. Vielen Dank schulden wir auch Herrn cand. phil. JAACKS, der zumeist die Ablesungen des Hochdruckmanometers ausgeführt hat.

Das Spektrum des Fluoroxyds F_2O.

Von

A. Glissmann und H.-J. Schumacher.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 20. 11. 33.)

Es wird das Spektrum des F_2O zwischen 8000 und 2100 Å aufgenommen. Die Lichtabsorption setzt bei etwa 5400 Å ein. Sie ist rein kontinuierlich, zeigt mehrere Maxima und ist bei 2100 Å noch sehr stark. Für das untersuchte Gebiet werden die Absorptionskoeffizienten bestimmt.

Es wird ferner festgestellt, dass das F_2O nach Lichtabsorption zerfällt. Es entsteht F_2 und O_2 bzw. in Glas- und Quarzgefässen SiF_4 und O_2.

Einleitung.

Das Spektrum des Fluoroxyds ist noch nicht genauer untersucht worden. Es liegt lediglich eine Notiz von v. WARTENBERG[1]) vor. Hiernach absorbiert das Fluoroxyd das kurzwellige Ultraviolett bis herauf zu 2150 Å, wird aber durch Licht nicht zersetzt.

Es schien uns nun von Interesse, das F_2O-Spektrum genauer zu untersuchen, vor allem auch im Sichtbaren. Denn, da das Fluoroxyd im flüssigen Zustand schwach gelblich gefärbt ist, so sollte im Grün oder Blau eine, wenn auch vielleicht sehr schwache Absorption vorhanden sein. Ferner hielten wir es für wesentlich, die Angabe von v. WARTENBERG, dass sich das Fluoroxyd trotz Lichtabsorption im Kontinuum nicht zersetzen soll, genauer zu untersuchen bzw. zu klären.

Die Absorptionsmessungen.

a) Die Darstellung des F_2O.

Das Fluoroxyd wurde aus Fluor und Natronlauge dargestellt. Die hierbei verwendete Apparatur war im wesentlichen nach Angaben von RUFF[2]) gebaut. Einzelheiten werden in einer demnächst erscheinenden Arbeit, die den thermischen Zerfall des F_2O behandelt, angegeben werden.

Das gewonnene Rohfluorid wurde durch Fraktionieren gereinigt. Zur Verwendung kam stets über 95 % iges F_2O, der Rest war zum grossen Teil Sauerstoff.

b) Die photographischen Aufnahmen.

Bei der Messung des Absorptionsspektrums wurde bis zu einer Wellenlänge von etwa 3800 Å der kleine Glasspektrograph von Schmitt

[1]) H. v. WARTENBERG und G. KLINKOTT, Z. anorg. Ch. **193**, 418. 1930.

[2]) O. RUFF und W. MENZEL, Z. anorg. Ch. **190**, 257. 1930.

& Haensch mit Rutherfordprisma benutzt. Für die Untersuchungen im kurzwelligen Gebiet stand uns der kleine Quarzspektrograph von Steinheil *GH* mit einem Prisma zur Verfügung.

Die Aufnahmen in den verschiedenen Spektralgebieten wurden mit den jeweils günstigsten Plattensorten durchgeführt. Die Platten wurden in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt ausphotometriert. Es wurden je nach Bedarf die Drucke des F_2O und auch die Länge des Absorptionsrohres — es kamen natürlich nur solche mit planen Stirnwänden zur Verwendung — geändert. Im folgenden werden die Versuchsdaten angegeben.

1. Gebiet, geeignet für Extinktionsmessungen zwischen 5460 und 4210 Å. 2 m langes Absorptionsrohr aus Jenaer Glas; Druck von F_2O gleich 1190 mm Quecksilber bei 0° C; Lichtquelle eine mit 7 A belastete Wolframpunktlampe; zwei Aufnahmereihen auf Herzog-Isodux und Agfa-Isochromplatten.

2. Gebiet, besonders geeignet für Messungen zwischen 4040 und 3800 Å. Quarzrohr von 50 cm Länge; $P_{F_2O} = 1280$ mm *Hg* bei 0° C; Wolframpunktlichtlampe, zwei Aufnahmereihen (Agfa-Pan- und Herzog-Isoduxplatte) mit langer Belichtungszeit. Das langwellige sichtbare Licht wurde durch ein Schottsches Blaufilter ausgeblendet.

3. Gebiet, von 3750 bis 2253 Å. Quarzrohr von 50 cm Länge; $P_{F_2O} = 512$, 268 und 112 mm *Hg* bei 0° C; Lichtquelle eine Wasserstofflampe nach Bay und Steiner[1]).

4. Gebiet, von 2537 bis 2200 Å. Die gleichen Bedingungen wie bei 3, nur $P_{F_2O} = 513$ mm *Hg* bei 0° C und ein Absorptionsrohr aus Quarz von 5 cm Länge.

5. Gebiet, von 2300 bis 2100 Å. Die gleichen Bedingungen wie bei 4, $P_{F_2O} = 477$, 195 und 47 mm *Hg* bei 0° C. Es wurden die für das kurzwellige Ultraviolett besonders empfindlichen Agfa-„Spezialplatten für das Ultraviolett" benutzt.

Als Fixpunkte für die Wellenlängenmessungen diente im allgemeinen das Quecksilber-Linienspektrum, lediglich im 5. Gebiet wurden die Kupferlinien hierfür herangezogen.

c) Die Berechnung des Extinktionskoeffizienten.

Die Extinktionskoeffizienten des F_2O für die einzelnen Wellenlängen wurden in der Weise berechnet, dass zunächst für jede Platte die Schwärzungskurve bestimmt wurde. Zu dem Zwecke wurden

[1]) Bay und Steiner, Z. Physik **59**, 48. 1930.

Aufnahmen mit verschiedener Lichtintensität gemacht. Die Schwächung des Lichtes wurde durch einen rotierenden Sektor erreicht. Die Lichtintensitäten verhielten sich wie 9:6:3:1. Die Platten wurden dann mit dem Registrierphotometer ausphotometriert, und für jede Wellenlänge der Logarithmus der Intensität gegen die Schwärzung graphisch aufgetragen. Mit Hilfe dieser Kurven und der Photometerkurven der Aufnahmen mit Fluoroxyd konnte dann ohne weiteres der jeweilige Absorptionskoeffizient angegeben werden:

$$\log I_d = -\varepsilon \cdot p \cdot d.$$

Die in der folgenden Tabelle angegebenen Extinktionskoeffizienten beziehen sich auf einen Druck an F_2O von 1 mm Quecksilber bei 0° C und einer Schichtdicke von 1 cm. Die einzelnen Zahlen sind Mittelwerte. Die von verschiedenen Aufnahmen und Platten gewonnenen Werte der ε für die gleiche Wellenlänge weichen im allgemeinen um weniger als 10% voneinander ab.

Tabelle.

λ	ε	λ	ε
5460	$0{\cdot}08 \cdot 10^{-5}$	2893	$1{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$
5135		2806	$1{\cdot}80 \cdot 10^{-5}$
4916	$0{\cdot}14 \cdot 10^{-5}$	2759	$1{\cdot}79 \cdot 10^{-5}$
4715	$0{\cdot}18 \cdot 10^{-5}$	2700	$2{\cdot}07 \cdot 10^{-5}$
4580	$0{\cdot}23 \cdot 10^{-5}$	2655	$2{\cdot}28 \cdot 10^{-5}$
4450	$0{\cdot}26 \cdot 10^{-5}$	2576	$3{\cdot}20 \cdot 10^{-5}$
4358	$0{\cdot}27 \cdot 10^{-5}$	2537	$4{\cdot}10 \cdot 10^{-5}$
4280	$0{\cdot}32 \cdot 10^{-5}$	2482	$5{\cdot}70 \cdot 10^{-5}$
4210	$0{\cdot}35 \cdot 10^{-5}$	2447	$7{\cdot}70 \cdot 10^{-5}$
4040	$0{\cdot}30 \cdot 10^{-5}$	2399	$10{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$
3990	$0{\cdot}31 \cdot 10^{-5}$	2378	$12{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$
3950	$0{\cdot}36 \cdot 10^{-5}$	2345	$17{\cdot}50 \cdot 10^{-5}$
3870	$0{\cdot}51 \cdot 10^{-5}$	2295	$20{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$
3800	$0{\cdot}67 \cdot 10^{-5}$	2253	$27{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$
3780	$0{\cdot}84 \cdot 10^{-5}$	2236	$30{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$
3650	$0{\cdot}98 \cdot 10^{-5}$	2210	$34{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$
3500	$1{\cdot}10 \cdot 10^{-5}$	2181	$40{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$
3340	$1{\cdot}33 \cdot 10^{-5}$	2165	$42{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$
3131	$1{\cdot}74 \cdot 10^{-5}$	2137	$47{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$
3027	$1{\cdot}85 \cdot 10^{-5}$	2114	$52{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$
2967	$1{\cdot}87 \cdot 10^{-5}$	2102	$75{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$
2925	$1{\cdot}88 \cdot 10^{-5}$		

In der Fig. 1 ist der Verlauf der Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Als Abszisse sind die Wellenzahlen $\nu = \frac{1}{\lambda}$ in cm^{-1}, als Ordinate die Logarithmen der Extinktionskoeffizienten aufgetragen.

Fig. 1.

Die Deutung des Spektrums.

Aus den Aufnahmen ersieht man, dass die Absorption rein kontinuierlich ist. Sie setzt bei etwa 5400 Å ein, zeigt mehrere Maxima und ist bei 2100 Å, dem Ende unserer Messungen, noch im weiteren Anstieg begriffen. Das erste niedrigste, aber doch recht scharfe Maximum liegt bei etwa 23800 cm^{-1} (4210 Å); dann folgen zwei flache ineinander verschwommene Maxima bei 28000 cm^{-1} (3580 Å) und 34000 cm^{-1} (2940 Å). Bei etwa 38000 cm^{-1} (2640 Å) setzt ein steiler Anstieg ein, dessen Maximum bei 47000 cm^{-1} (2130 Å) noch nicht erreicht ist. Die Höhen der Maxima steigen mit sinkenden Wellenlängen stark an. Die Absorption im ersten Maximum ist mindestens 300mal kleiner als im vierten.

Der ganze Verlauf der Absorption erinnert sehr an den beim Chlormonoxyd. Da dort[1]) die verschiedenen Absorptionsmöglichkeiten und ihre Deutung eingehend besprochen sind, so können wir uns hier ganz kurz fassen.

[1]) W. Finkelnburg, H.-J. Schumacher und G. Stieger, Z. physikal. Ch. (B) 15, 127. 1931.

Die im untersuchten Gebiet gefundene kontinuierliche Absorption zeigt im ganzen Absorptionsgebiet primäre Dissoziation an. D. h. also, die Zustände, in die das F_2O nach Absorption von Licht aus dem Grundzustand übergeht, sind nicht stabil. Die Potentialkurven des angeregten Zustandes sind entweder Abstossungskurven oder aber das Potentialminimum ist soweit nach grossen Kernabständen versetzt, dass die Übergänge nur zu Punkten führen, deren Energien über der Dissoziationsenergie liegen.

Was die Maxima anbetrifft, so müssen sie wegen ihres grossen Abstandes voneinander — diese betragen etwa 4000 cm^{-1} zwischen dem ersten und zweiten, 6000 cm^{-1} zwischen dem zweiten und dritten, und mehr als 13000 cm^{-1} zwischen dem dritten und vierten Maximum — verschiedenen Elektronentermen zugeordnet werden. Man kann ganz allgemein aus der Breite und Steilheit der Maxima Schlüsse über die Lage der Potentialkurven machen. Für das erste nicht sehr breite Maximum folgt hieraus, dass die Dissoziationsenergie, die diesem Vorgang zukommt, nicht sehr stark von der Energie des Maximums abweicht, während für das sehr breite vierte Maximum eine starke Differenz zwischen den beiden entsprechenden Werten zu erwarten ist.

Es fragt sich nun, welcher Dissoziationsvorgang den einzelnen Absorptionsgebieten zuzuordnen ist. Möglich sind folgende drei Fälle:

$$F_2O \rightarrow F_2 + O; \quad F_2O \rightarrow F + FO; \quad F_2O \rightarrow F + F + O,$$

deren Anzahl dadurch, dass die einzelnen Dissoziationsprodukte wieder angeregt sein können, stark vermehrt werden. Die energetischen Beziehungen für Dissoziation in unangeregte Produkte sind die folgenden:

I. $F_2O \rightarrow F_2 + O - (51{\cdot}6 \pm 2$ kcal) ~ 5500 Å ~ 18200 cm^{-1}.
II. $F_2O \rightarrow F + FO - (57{\cdot}5 \pm 1{\cdot}3$ kcal) ~ 4950 Å ~ 20200 cm^{-1}.
III. $F_2O \rightarrow F + F + O - (114{\cdot}9 \pm 2{\cdot}6$ kcal) ~ 2480 Å ~ 40300 cm^{-1}.
$(F_2O \rightarrow F_2 + {}^1/_2 O_2)$.

Hierbei ist D_{F_2}[1]) $= 63{\cdot}3 \pm 0{\cdot}6$ kcal, $D_{F_2O_2}$[2]) $= -7 \pm 2$ kcal und $D_{O_2} = 117{\cdot}2$ kcal gesetzt worden. Für den Vorgang II ist ferner angenommen worden, dass die beiden FO-Bindungen im $\frac{F}{F} > O$ gleichwertig sind, was natürlich nicht exakt stimmen muss.

Aus den angegebenen Werten folgt, dass für den Einsatz der Absorption eigentlich nur Vorgang I oder aber, falls das erste F-Atom

[1]) H. v. Wartenberg, G. Sprenger und Taylor, Bodenstein-Festband. 64. 1931. [2]) O. Ruff und W. Menzel, Z. anorg. Ch. **198**, 382. 1931.

um etwa 5 kcal leichter abgespalten wird als das zweite, auch Vorgang II möglich ist. Für die Maxima 2 und 3 kommen die gleichen Dissoziationsmöglichkeiten in Frage, wobei nunmehr auch eine Anregung der Spaltprodukte möglich ist. Sicher ist jedoch lediglich, dass eine Dissoziation in drei Atome nicht statthat. Wir möchten dagegen in Analogie zum Cl_2O das sehr hohe vierte Maximum diesem Prozess zuschreiben, obwohl natürlich die übrigen Prozesse ebenfalls möglich sind.

Der photochemische Zerfall des F_2O.

Die obige Deutung des F_2O-Spektrums verlangt einen photochemischen Zerfall durch Lichtabsorption. Dies konnte auch durch Versuche einwandfrei bestätigt werden. Wir verfolgten hierbei den Zerfall des F_2O nicht durch Absorptionsmessungen des etwa gebildeten Fluors, wie es v. WARTENBERG getan hatte, denn dieses konnte mit der Quarzwand reagieren und verschwinden, sondern durch Druckmessungen.

Die Versuchsanordnung war kurz folgende: Ein horizontal gelagertes Quarzrohr von 3 cm Durchmesser und 15 cm Länge und mit planen Stirnwänden, das unten einen 8 cm langen und 1 cm dicken Rohransatz und oben einen Kapillaransatz besass, war durch diesen mit einem BODENSTEINschen Quarzspiralmanometer und einem Glasventil verbunden. Vom Glasventil aus führten Leitungen zur Pumpe, dem F_2O-Vorrat und der übrigen Apparatur. Das Quarzmanometer diente als Nullinstrument, der untere Ansatz am Reaktionsgefäss zum Ausfrieren etwa gebildeter Reaktionsprodukte (SiF_4) und noch vorhandenen Fluoroxyds.

Das Gefäss, das ständig durch fliessendes Wasser gekühlt wurde, wurde seitlich mit der Gesamtstrahlung einer Quarz-Quecksilberlampe von Heraeus-Hanau (150 Volt, 3·5 A) belichtet. Aus der Kurve des Extinktionskoeffizienten ε folgt, dass im wesentlichen jedoch nur kurzwelliges Licht ($\lambda < 3000$ Å, und zwar vorwiegend solches von $\lambda < 2500$ Å) absorbiert wird. Die Ablesungen am Manometer wurden stets im Dunkeln und bei der gleichen Temperatur ausgeführt. Folgende Tabelle gibt einen Versuch wieder:

t in Minuten	p_{F_2O} in Millimetern Hg bei 0° C
0	207·3
100	225·2
190	235·9
520	259·3
1100	278·8

Hin und wieder wurde das Ausfrierrohr mit flüssiger Luft gekühlt. Hierbei zeigte sich, dass zum mindesten der grösste Teil des Fluors bereits in SiF_4 umgesetzt war (SiF_4 friert aus, F_2 nicht). Da sich O_2, F_2 und SiF_4 beträchtlich im flüssigen F_2O lösen, waren exakte Messungen mittels des Ausfrierens nicht möglich. Es wurden ferner nach Schluss der Reaktion die Reaktionsprodukte photographiert. Fluor, zum mindesten in grösserer Menge, wie man es nach dem Zerfall des F_2O erwarten könnte, war nicht festzustellen.

Aus diesen Versuchen, die natürlich nicht gestatten, Aussagen darüber zu machen, welche der möglichen Dissoziationen statthat — hierzu wären exakte Messungen der Quantenausbeute notwendig — folgt ganz eindeutig, dass nach Lichtabsorption Zerfall des F_2O eintritt. Wir konnten ebenso wie v. WARTENBERG feststellen, dass keine merklichen Mengen von Fluor nachzuweisen sind. Das ist jedoch so zu deuten, dass sich die Fluoratome mit der Wand unter Bildung von SiF_4 und O_2 umsetzen und verschwinden. Fluormoleküle reagieren bei Zimmertemperatur langsamer mit Quarz als es obige Versuche verlangen.

Die Atome können entweder primär entstehen ($F_2O \rightarrow F+F+O$ bzw. $F_2O \rightarrow F+FO$, die Reaktion $F+F_2O=F_2+FO$ hat möglicherweise eine beträchtliche Aktivierungsenergie) oder sekundär nach $F_2+h\nu=2F$. Das Fluor absorbiert nämlich in diesem Gebiet ebenfalls recht stark.

Zusammenfassung.

Das Spektrum des F_2O wird zwischen 8000 und 2100 Å untersucht. Die Absorption, die bei etwa 5400 Å einsetzt, ist rein kontinuierlich, zeigt Maxima bei 4210 Å, 3580 Å, 2940 Å und bei einer Wellenlänge <2100 Å und ist bei 2100 Å noch stark im Anstieg begriffen.

Den ersten drei Maxima kommt eine Dissoziation in F_2+O oder $F+FO$ zu, während das unterhalb von 2100 Å liegende Maximum möglicherweise einer Dissoziation in drei Atome zuzuordnen ist.

Bei Absorption von Licht zerfällt das F_2O unter Sauerstoffbildung; das gleichzeitig gebildete Fluor setzt sich in Quarzgefässen weitgehend in Siliciumtetrafluorid und Sauerstoff um.

Berlin, im November, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.